

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-062801

(43)Date of publication of application : 08.03.1996

(51)Int.Cl.

G03C 7/42

G03C 7/00

G03C 7/00

(21)Application number : 08-214315

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.08.1994

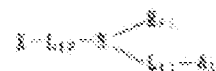
(72)Inventor : KOJIMA TETSUO  
YOSHIKAWA SUSUMU  
OKADA HISASHI  
FUJITA YOSHIHIRO

## (54) METHOD FOR PROCESSING SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

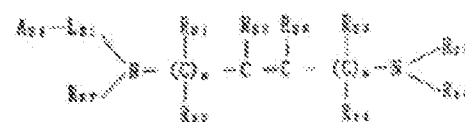
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an excellent desilverizing property and to reduce bleaching fogging by incorporating a specific iron (III) complex salt in a bath having bleaching ability and a specific compound in a bath having fixing ability.

CONSTITUTION: At least one of the iron (III) complex salts expressed by formulas I, II or the like is incorporated in W bath having bleaching ability and at least one of compounds expressed by a formula, RSO<sub>2</sub>OM (in the formula, R represents an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, M represents hydrogen atom or a cation group) in a bath having fixing ability. In formulas I and II, R11 represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or a heterocyclic group, X represents -C(=X11)-N(Ra)-Rb, -ORj or a heterocyclic group, each of L11, L12 and L21 represents a bivalent joining group containing an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group and/or a group composed of combination with each other, each of A11 and A21 represents COOM, OM or the like, each of R21-R27 represents hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group or the like, each of R28 and R29 represents hydrogen atom, a heterocyclic group, halogen atom or the like, each of (a) and (b) is 0 or 1.



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-62801

(43) 公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/42				
7/00	5 1 0			
	5 2 0			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214315

(22) 出願日 平成6年(1994)8月17日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小島 哲郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 吉川 将

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

(57) 【要約】

【目的】脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を提供すること。

【構成】特定のアミノポリカルボン酸系などの化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つとチオスルホン酸系化合物を併用したハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

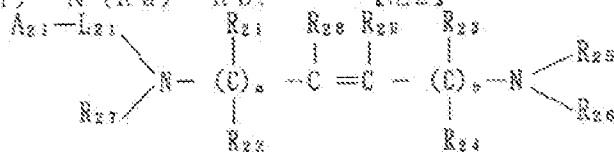
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する溶が下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する溶が下記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式 (I)

## 【化1】

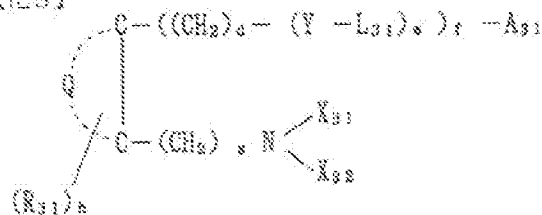


式中、R<sub>11</sub> は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。Xは—C(=X<sub>11</sub>)—N(R<sub>a</sub>)—R<sub>b</sub>、



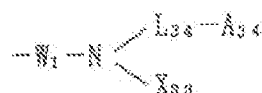
式中、A<sub>21</sub> は一般式 (I) における A<sub>11</sub> と同義である。L<sub>21</sub> は一般式 (I) における L<sub>11</sub> と同義である。R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub> 及び R<sub>27</sub> は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>28</sub> 及び R<sub>29</sub> はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。また R<sub>28</sub> と R<sub>29</sub> は連結して環を形成してもよい。a 及び b はそれぞれ 0 又は 1 を表す。一般式 (II)

## 【化3】



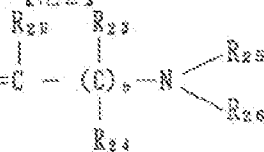
式中、Q は芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。Y は酸素原子または硫黄原子を表す。d、e、f 及び g はそれぞれ 0 又は 1 を表す。R<sub>31</sub> は置換基を表す。h は 0~4 の整数を表す。h が 2~4 の整数を表す場合には R<sub>31</sub> は同じであってもよく異なってもよい。X<sub>31</sub> は水素原子又は—L<sub>32</sub>—A<sub>32</sub> を表す。X<sub>32</sub> は—L<sub>33</sub>—A<sub>33</sub> 又は

## 【化4】



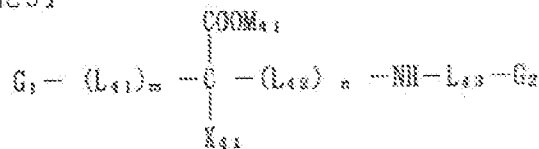
—N(R<sub>c</sub>)—C(=X<sub>12</sub>)—R<sub>d</sub>、—SO<sub>2</sub>NR<sub>e</sub>(R<sub>f</sub>)、—N(R<sub>g</sub>)SO<sub>2</sub>—R<sub>h</sub>、—SR<sub>i</sub>、—OR<sub>j</sub> 又はヘテロ環を表す。X<sub>11</sub> 及び X<sub>12</sub> はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。R<sub>a</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>i</sub> 及び R<sub>j</sub> はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>b</sub> はヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>c</sub>、R<sub>e</sub> 及び R<sub>g</sub> はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。R<sub>d</sub> 及び R<sub>h</sub> はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は—N(R<sub>k</sub>)—R<sub>l</sub> (R<sub>k</sub> 及び R<sub>l</sub> は R<sub>a</sub> と同義である。) を表す。L<sub>11</sub> 及び L<sub>12</sub> はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二価の連結基を表す。A<sub>11</sub> は COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM 又は SO<sub>3</sub>M を表す。M は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (II)

## 【化2】



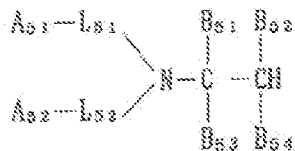
を表す。X<sub>33</sub> は水素原子又は—L<sub>35</sub>—A<sub>35</sub> を表す。L<sub>31</sub>、L<sub>32</sub>、L<sub>33</sub>、L<sub>34</sub> 及び L<sub>35</sub> はそれぞれ一般式 (I) における L<sub>11</sub> と同義である。W<sub>1</sub> は二価の連結基を表す。A<sub>31</sub>、A<sub>32</sub>、A<sub>33</sub>、A<sub>34</sub> 及び A<sub>35</sub> はそれぞれ水素原子、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M (M は水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub> の少なくとも一つは COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M を表し、また X<sub>32</sub> が—L<sub>35</sub>—A<sub>35</sub> のときに A<sub>31</sub> が水素原子であることはない。一般式 (IV)

## 【化5】



式中、G<sub>1</sub> 及び G<sub>2</sub> はそれぞれ COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M (M は水素原子又はカチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。L<sub>41</sub>、L<sub>42</sub> 及び L<sub>43</sub> はそれぞれ一般式 (I) における L<sub>11</sub> と同義である。m 及び n はそれぞれ 0 又は 1 を表す。X<sub>41</sub> は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。M<sub>41</sub> は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V)

## 【化6】



式中、 $A_{51}$  及び  $A_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $A_{11}$  と同義である。 $L_{51}$  及び  $L_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $B_{51}$ 、 $B_{52}$ 、 $B_{53}$  及び  $B_{54}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_3M$  ( $M$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $B_{51} \sim B_{54}$  の少なくとも一つは  $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$  又は  $SO_3M$  を表す。

一般式 (A)



式中、 $R$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項2】 定着能を有する溶が前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式 (B)



式中、 $R'$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $M'$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【請求項3】 定着能を有する溶がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 前記一般式 (I)、(II)、(III)、

(IV) または (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものであり、更に詳しくは漂白カブリが少なくかつ脱銀性（特に低補充化時）に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法および処理組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理はカラー発色現像過程と銀除去過程からなる。銀除去過程では、発色現像過程で生じた現像銀が酸化作用を有する漂白剤により銀塩に酸化（漂白）され、さらに未使用のハロゲン化銀とともに可溶性銀を形成する定着

剤によって感光層より除去される。（定着）

漂白と定着はそれぞれ独立した漂白工程と定着工程として行われる場合と、漂白定着工程として同時に行われる場合とがある。これらの処理工程の詳細は、ジェームス著「ザ セオリー オブ フォトグラフィック プロセス」第4版 (James, "The Theory of Photographic Process" 4th edition) (1977年) に記載されている。上記の処理工程は、自動現像機により行われるのが一般的である。特に近年ではミニラボと呼ばれる小型の自動現像機が店頭で設置され、顧客に対して迅速な処理サービスが広がっている。こうした背景から、近年特に処理工程の迅速化が強く要望されており、漂白工程、定着工程あるいは漂白定着工程に関しても大幅な迅速化が望まれている。更に、様々な場所で処理が行われるようになったことで、処理廃液の問題が大きくなってきた。漂白工程において従来から使用されてきたエチレンジアミン四酢酸第二鉄錯塩は酸化力が弱いという根本的な欠陥があり、漂白促進剤の使用等の改良が加えられてきたにもかかわらず、前記の迅速漂白という目標を達成するには至っていない。迅速な漂白を達成する漂白剤としては赤血塩、塩化鉄、臭素酸塩等が知られているものの、赤血塩においては、環境保全上の問題から、塩化鉄においては金属腐食等の取扱上の不便さ等から、また臭素酸塩においては液の不安定性の問題から、広く使用することができない。従って、取扱性が良く、廃液の排出上の問題のない迅速な漂白を達成する漂白剤が望まれていた。最近そうした条件を満たす漂白剤として、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錯塩が開示されている。しかしながら、この漂白剤を用いた場合は漂白に伴う漂白カブリが生ずるため十分満足できるものではない。一方、定着工程においても写真処理液の補充量を低減することが活発に検討されている。しかし、低補充化が進むにつれてランニング液の中に蓄積する銀イオン、ハロゲンイオン（例えば沃素イオン、臭素イオン、塩素イオン）の量が増大し、それとともに定着進行が遅くなるのが大きな問題となっており、低補充化した際にも定着遅れがない液組成が望まれている。この点を改良するために従来から定着溶にチオシアン酸イオン（例えばチオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸ナトリウム）を添加することが行われているが、定着遅れが十分に改良されなかったり、チオシアン酸イオンの環境への影響が懸念されることから、良好な素材が望まれていた。この漂白剤と定着剤は迅速化の観点からカラー印刷紙の処理等では漂白定着溶として同一溶で使用されている。ここで用いられる漂白剤は通常エチレンジアミン四酢酸第二鉄錯塩である。近年迅速化をさらに進めるため、酸化力のもっと高い（酸化還元電位の高い）1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄錯塩のような酸化剤が漂白定着溶中で使われるようになってきた。しかし、漂白定着溶中でも前述の漂白カブリが大きいことや、漂白定着溶化した

ためにチオ硫酸塩の酸化劣化がさらに大きくなるために実用上十分とはいえない。この問題は、近年低補充化が進むにつれて致命的な欠陥となってきた。従って、上記問題点を解決する漂白剤と定着剤の開発およびそれを用いた処理組成物、処理方法が強く望まれていた。

#### 【0003】

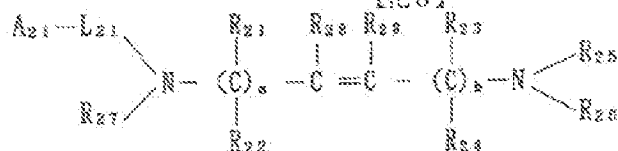
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の第1の目的は脱銀性に優れた処理組成物及びこれによる処理方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、漂白カプリの少ない処理組成物及びこれによる処理方法を

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の処理方法および処理組成物により達成された。

(1) 支持体上に少なくとも一層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を露光後、現像処理する処理方法において、漂白能を有する溶が下記一般式(I)、(ID)、(IID)、(IV)または(V)で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つを含有し、定着能を有する溶が下記一般式(A)の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。一般式(I)

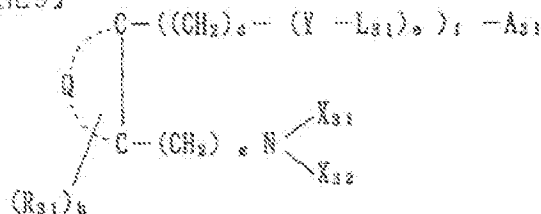
#### 【0005】



【0008】式中、 $A_{21}$ は一般式(I)における $A_{21}$ と同義である。 $L_{21}$ は一般式(I)における $L_{21}$ と同義である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 及び $R_{27}$ は、それぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $R_{28}$ 及び $R_{29}$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基を表す。また $R_{28}$ と $R_{29}$ は連結して環を形成してもよい。 $a$ 及び $b$ はそれぞれ0又は1を表す。一般式(III)

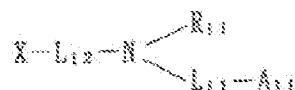
#### 【0009】

#### 【化9】



【0010】式中、 $Q$ は芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Y$ は酸素原子または硫黄原子を表す。 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 及び $g$ はそれぞれ

#### 【化7】



【0006】式中、 $R_{11}$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $X$ は $-C(=X_{11})-N(R_a)-R_b$ 、 $-N(R_c)-C(=X_{11})-R_d$ 、 $-SO_2NR_e(R_f)$ 、 $-N(R_g)SO_2R_h$ 、 $-SR_j$ 、 $-OR_j$ 又はヘテロ環を表す。 $X_{11}$ 及び $X_{12}$ はそれぞれ酸素原子または硫黄原子を表す。 $R_a$ 、 $R_f$ 、 $R_i$ 及び $R_j$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $R_b$ はヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $R_c$ 、 $R_e$ 及び $R_g$ はそれぞれ水素原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $R_d$ 及び $R_h$ はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又は $-N(R_k)-R_l$  ( $R_k$ 及び $R_l$ は $R_a$ と同義である。)を表す。 $L_{11}$ 及び $L_{12}$ はそれぞれ脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基及び/又はそれらの組み合わせから成る基を含む二個の連結基を表す。 $A_{11}$ は $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$ 又は $SO_3M$ を表す。 $M$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式(II)

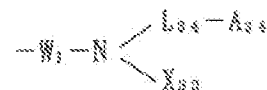
#### 【0007】

#### 【化8】

れ0又は1を表す。 $R_{31}$ は置換基を表す。 $h$ は0~4の整数を表す。 $h$ が2~4の整数を表す場合には $R_{31}$ は同じであってもよく異なってもよい。 $X_{31}$ は水素原子又は $-L_{32}-A_{32}$ を表す。 $X_{32}$ は $-L_{33}-A_{33}$ 又は

#### 【0011】

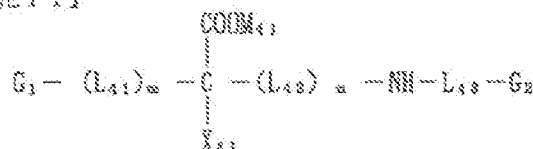
#### 【化10】



【0012】を表す。 $X_{33}$ は水素原子又は $-L_{35}-A_{35}$ を表す。 $L_{31}$ 、 $L_{32}$ 、 $L_{33}$ 、 $L_{34}$ 及び $L_{35}$ はそれぞれ一般式(I)における $L_{11}$ と同義である。 $W_1$ は二個の連結基を表す。 $A_{31}$ 、 $A_{32}$ 、 $A_{33}$ 、 $A_{34}$ 及び $A_{35}$ はそれぞれ水素原子、 $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$ 、 $SO_3M$  ( $M$ は水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、 $A_{31} \sim A_{35}$ の少なくとも一つは $COOM$ 、 $PO_3M_2$ 、 $OM$ 、 $SO_3M$ を表し、また $X_{32}$ が $-L_{32}-A_{32}$ のときに $A_{31}$ が水素原子であることはない。一般式(IV)

#### 【0013】

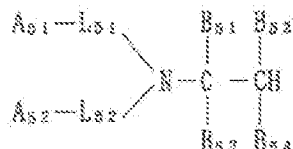
## 【化11】



【0014】式中、 $G_1$  及び  $G_2$  はそれぞれ  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}$ 、 $\text{OM}$ 、 $\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$  は水素原子又はカチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミノ基、グアニジノ基又はカルバモイル基を表す。 $L_{41}$ 、 $L_{42}$  及び  $L_{43}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 0 又は 1 を表す。 $X_{41}$  は水素原子、脂肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表す。 $M_{41}$  は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V)

## 【0015】

## 【化12】



【0016】式中、 $A_{51}$  及び  $A_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $A_{11}$  と同義である。 $L_{51}$  及び  $L_{52}$  はそれぞれ一般式 (I) における  $L_{11}$  と同義である。 $B_{51}$ 、 $B_{52}$ 、 $B_{53}$  及び  $B_{54}$  はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$  は水素原子又はカチオンを表す。) を表す。但し、 $B_{51} \sim B_{54}$  の少なくとも一つは  $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}$ 、 $\text{OM}$  又は  $\text{SO}_3\text{M}$  を表す。

## 【0017】一般式 (A)

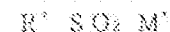


式中、 $\text{R}$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $\text{M}$  は水素原子またはカチオン基を表す。

## 【0018】(2) 定着能を有する溶が前記一般式

(A) で表される化合物の少なくとも一つと、下記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

## 一般式 (B)



式中、 $\text{R}'$  は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、 $\text{M}'$  は水素原子またはカチオン基を表す。

【0019】(3) 定着能を有する溶がチオ硫酸イオンを含有し、さらに前記一般式 (A) で表される化合物の少なくとも一つと、前記一般式 (B) で表される化合物の少なくとも一つを含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

(4) 前記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV) ま

たは (V) で表される化合物の第二鉄錯塩の少なくとも一つおよび前記一般式 (A) の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする写真用漂白定着組成物。

【0020】本発明において、漂白能を有する溶としては漂白浴、漂白定着浴などを挙げることができる。定着能を有する溶としては、定着浴、漂白定着浴などを挙げることができる。また、漂白能を有する溶と定着能を有する溶とは別々の独立した溶であってもよいし、1つの溶 (例、漂白定着浴) となってもよい。

【0021】次に、一般式 (I) で表される化合物について以下に詳細に説明する。一般式 (I) において

$\text{R}_a$ 、 $\text{R}_b$ 、 $\text{R}_c$ 、 $\text{R}_d$ 、 $\text{R}_e$ 、 $\text{R}_f$ 、 $\text{R}_g$ 、 $\text{R}_h$ 、 $\text{R}_i$ 、 $\text{R}_j$ 、 $\text{R}_k$  及び  $\text{R}_l$  で表される脂肪族基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基 (好ましくは炭素数 1~12、より好ましくは炭素数 1~6、特に好ましくは炭素数 1~3)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2~12、より好ましくは炭素数 2~6、特に好ましくは炭素数 2~4)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2~12、より好ましくは炭素数 2~6、特に好ましくは炭素数 2~4) が挙げられ、好ましくはアルキル基であり、より好ましくは鎖状のアルキル基である。脂肪族基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、アリル基等が挙げられる。これら脂肪族基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばアルキル基

(好ましくは炭素数 1~12、より好ましくは炭素数 1~6、特に好ましくは炭素数 1~3 のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基などが挙げられる。)、アラルキル基 (好ましくは炭素数 7~12、より好ましくは炭素数 7~10、特に好ましくは炭素数 7 または 8 のアラルキル基であり、例えばフェニルメチル基、フェニルエチル基などが挙げられる。)、アルケニル基 (好ましくは炭素数 2~8、より好ましくは炭素数 2~6、特に好ましくは炭素数 2~4 のアルケニル基であり、例えばアリルなどが挙げられる。)、アルキニル基 (好ましくは炭素数 2~8、より好ましくは炭素数 2~6、特に好ましくは炭素数 2~4 のアルキニル基であり、例えばプロパルギル基などが挙げられる。)、アリール基

(好ましくは炭素数 6~12、より好ましくは炭素数 6~10、特に好ましくは炭素数 6~8 のアリール基であり、例えばフェニル基、*p*-メチルフェニル基などが挙げられる。)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1~8、より好ましくは炭素数 1~6、特に好ましくは炭素数 1~4 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6~12、より好ましくは炭素数 6~10、特に好ましくは炭素数 6~8 のアリールオキシ基であり、例えばフェニルオキシ基などが挙げられる。)、アシル基 (好ましくは炭素数 2~12、より好ましくは炭素数 2~10、特に好ましくは炭素数 2~8 のアシル

基であり、例えばアセチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~12、より好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~8のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~13、より好ましくは炭素数7~11、特に好ましくは炭素数7~9のアリールオキシカルボニル基であり、例えばフェニルオキシカルボニル基などが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~12、より好ましくは炭素数2~10、特に好ましくは炭素数2~8のアシルオキシ基であり、例えばアセトキシ基などが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6、特に好ましくは炭素数2~4のアシルアミノ基であり、例えばアセチルアミノ基などが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のスルホニルアミノ基であり、例えばメタンスルホニルアミノ基などが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のウレイド基であり、例えばウレイド基、メチルウレイド基などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~10、より好ましくは炭素数2~6、特に好ましくは炭素数2~4のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~14、より好ましくは炭素数7~12、特に好ましくは炭素数7~8のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェノキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~10、より好ましくは炭素数0~6、特に好ましくは炭素数0~4のスルファモイル基であり、例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基などが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のカルバモイル基であり、例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ基、カルボキシメチルチオ基などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~12、より好ましくは炭素数6~10、特に好ましくは炭素数6~8のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオ基などが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のスルホニル基であり、例えばメタンスルホニル基などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~8、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは

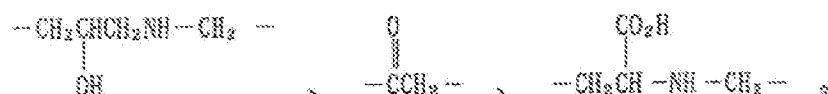
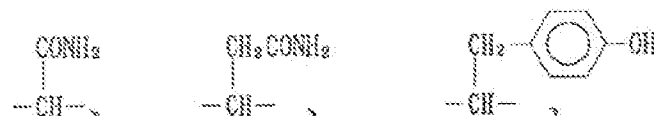
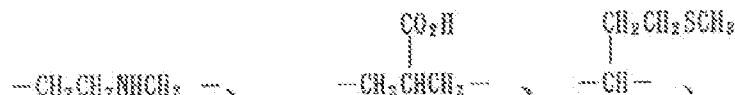
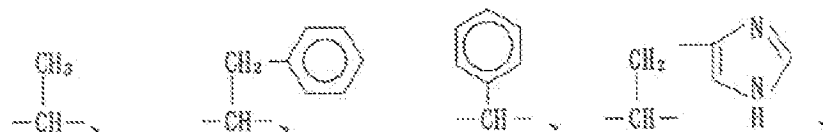
炭素数1~4のスルフィニル基であり、例えばメタンスルフィニル基などが挙げられる。)、ヒドロキシ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ホスホノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。置換基として好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヘテロ環基であり、より好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、ヘテロ環基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、ヘテロ環基である。R<sub>a</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表される芳香族基は、芳香族炭化水素基(アリール基)を表し、単環または二環でもよく、好ましくは、炭素数6~20であり、より好ましくは炭素数6~10であり、特に好ましくは炭素数6~8である。アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、フェニル基が特に好ましい。このアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えばR<sub>11</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。R<sub>11</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>、R<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>、R<sub>h</sub>、R<sub>i</sub>、R<sub>j</sub>、R<sub>k</sub>及びR<sub>l</sub>で表されるヘテロ環基は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3~10員のヘテロ環基であり、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは単環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環としては、好ましくは5~6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である5~6員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、アザインデンであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサジアゾール、テトラゾール、アザインデンであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピ

ラジールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えばR<sub>10</sub>などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。また、R<sub>a</sub>とR<sub>b</sub>、R<sub>c</sub>とR<sub>d</sub>、R<sub>e</sub>とR<sub>f</sub>、R<sub>g</sub>とR<sub>h</sub>、R<sub>k</sub>とR<sub>l</sub>はそれぞれ連結して環を形成してもよい。L<sub>11</sub>及びL<sub>12</sub>で表される二価の連結基としては、炭素数1ないし10の鎖状、分岐又は環状のアルキレン基（好ましくは炭素数1ないし8、より好ましくは炭素数1ないし4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキレン基）、炭素数6ないし16のアリーレン基（好ましくは炭素数6ないし12、より好ましくは炭素数6ないし10、特に好ましくは炭素数6ないし8のアリーレン基）、炭素数7ないし17のアラルキレン基（好ましく

は炭素数7ないし13、より好ましくは炭素数7ないし11、特に好ましくは炭素数7ないし9のアラルキレン基）、-O-、-S-、-CO-、-NR<sub>6</sub>-（R<sub>6</sub>は水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基又はヒドロキシ基）、-SO<sub>2</sub>-とアルキレン基又はアリーレン基の組み合わせから成る基が好ましい。更に可能な場合にはこれらの組み合わせでもよい。また、これらの二価の連結基は置換基を有してもよく置換基として例えば、R<sub>10</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。L<sub>11</sub>、L<sub>12</sub>の好ましい具体例として以下のものが挙げられ、特にメチレン基、エチレン基が好ましい。

【0022】

【化13】



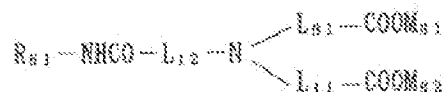
【0023】A<sub>11</sub>はCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM又はSO<sub>3</sub>M（Mは水素原子又はカチオンを表す。）を表し、好ましくはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OMであり、より好

ましくはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>であり、特に好ましくはCOOMである。Mで表されるカチオンは、有機又は無機のカチオンのいずれでもよく、例えばアルカリ金属

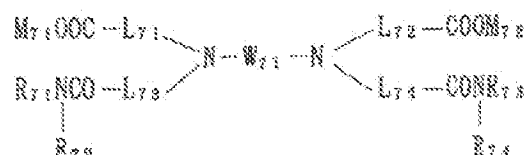


(リチウム、ナトリウム、カリウム、など)、アンモニウム(アンモニウム、テトラエチルアンモニウムなど)、ピリジニウムなどが挙げられる。更に、 $R_{11}$ 、 $X$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ は可能な場合には連結して環を形成してもよい。一般式(1)で表される化合物のうち、好ましくは

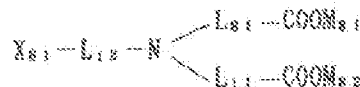
一般式(VI)



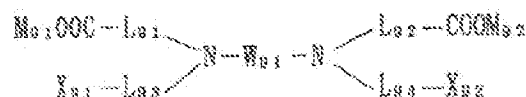
一般式(VII)



一般式(VIII)



一般式(IX)



【0025】式中、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ は一般式(1)のそれらと同義である。 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、 $L_{18}$ 及び $L_{19}$ は一般式(1)における $L_{11}$ と同義である。 $M_{11}$ 、 $M_{12}$ 、 $M_{13}$ 、 $M_{14}$ 、 $M_{15}$ 、 $M_{16}$ 、 $M_{17}$ 及び $M_{18}$ は一般式(1)における $M$ と同義である。 $R_{11}$ は一般式(1)における $R_1$ と同義であり、好ましくは炭素数6~12の芳香族基であり、より好ましくは炭素数6~10の芳香族基であり、特に好ましくは炭素数6~8の芳香族基である。 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 及び $R_{15}$ は一般式(1)における $R_2$ と同義であり、好ましくは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~6、より

くは下記一般式(VI)、(VII)、(VIII)又は(IX)で表される化合物である。

【0024】

【化14】

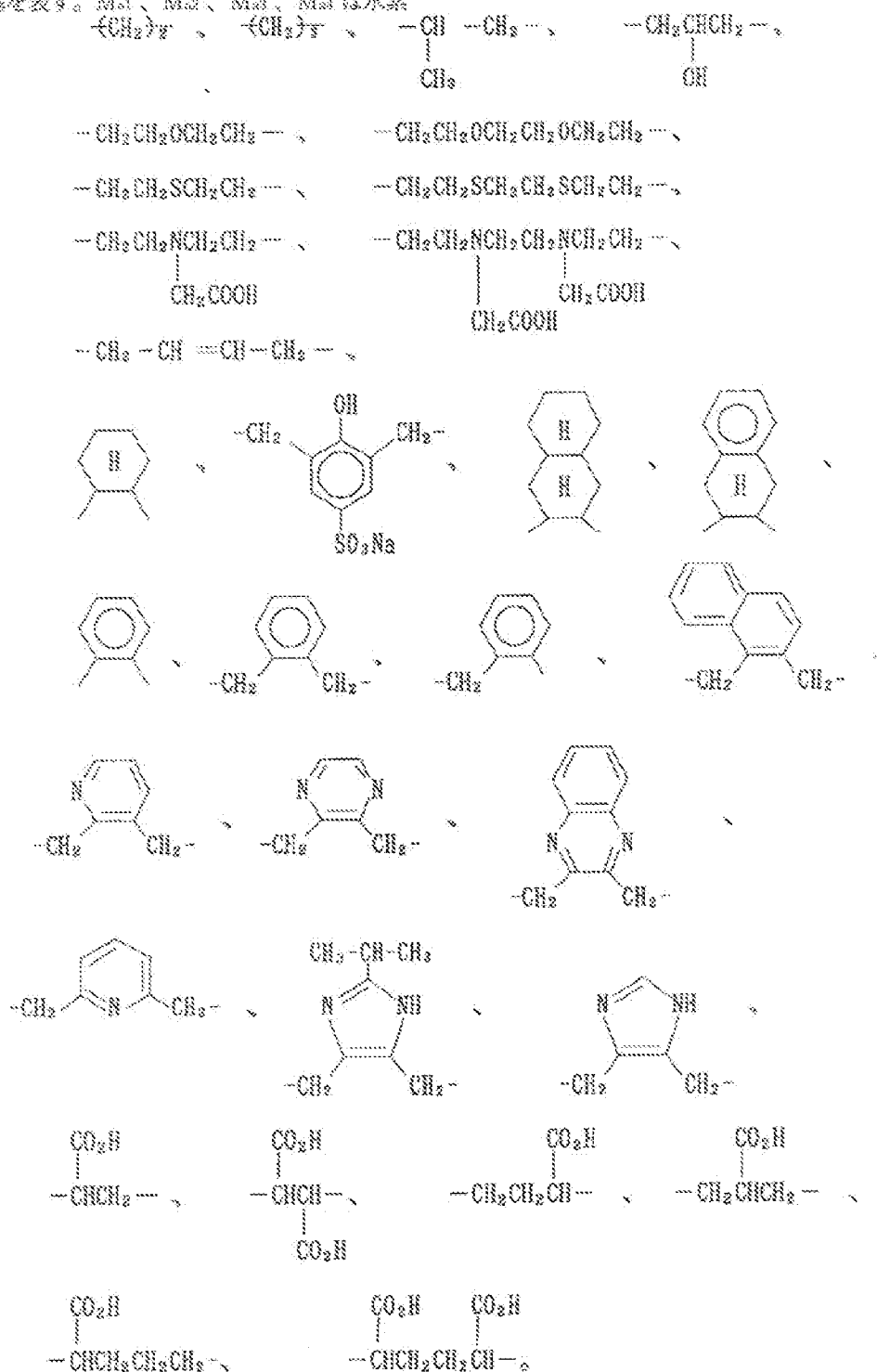
好ましくは炭素数1~4、特に好ましくは炭素数1又は2のアルキル基)である。 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 及び $X_{13}$ はヘテロ環基を表し、好ましくは5~6員の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である5~6員の芳香族ヘテロ環基であり、特に好ましくは置換または無置換のピリジン、イミダゾールである。 $W_{11}$ 及び $W_{12}$ はそれぞれアルキレン基及び/又はアリーレン基を含む二価の連結基を表す。二価の連結基としては、好ましくは炭素数2ないし8のアルキレン基、炭素数6ないし10のアリーレン基、炭素数7ないし10のアラルキレン基、炭素数5~10のシクロアルカン基、ヘテロ環

基、 $-(W^1-O-)_a$ 、 $-W^2-$ 、 $-(W^1-S-)_a$ 、 $-W^2-$  ( $W^1$ 、 $W^2$  はアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基又はヘテロ環基を表す。 $a$  は 1、2 又は 3 を表す。)、 $-W^1-N(D)-W^2-$  ( $D$  は水素、炭化水素、 $-La-COOM_a$ 、 $-La-PO_3M_a$ 、 $-La-OH$ 、 $-La-SO_3M_a$  ( $La$  は炭素数 1 ないし 8 のアルキレン基、炭素数 6 ないし 10 のアリーレン基、炭素数 7 ないし 10 のアラルキレン基又はヘテロ環基を表す。 $M_a$ 、 $M_b$ 、 $M_c$ 、 $M_d$  は水素

原子又はカチオンを表す。)) が挙げられ、更にこれらの組み合わせでもよい。これらの二価の連結基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式 (I) における  $R_{11}$  の置換基として挙げたものが適用できる。 $W_{11}$ 、 $W_{12}$  の具体例として例えば以下のものが挙げられる。

【0026】

【化15】



【0027】次に、一般式 (I) で表される化合物につ 50 いて以下に詳細に説明する。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、

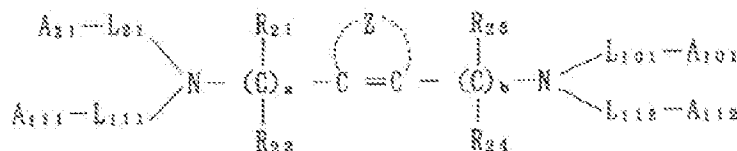
$R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 、 $R_{28}$  及び  $R_{29}$  で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式 (I) におけるそれらと同義である。 $R_{25}$  及び  $R_{26}$  で表されるアシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホニル基およびスルフィニル基は炭素数 1 ないし 12 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 1 ないし 8 であり、特に好ましくは炭素数 1 ないし 6 である。 $R_{27}$ 、 $R_{28}$ 、 $R_{29}$  としては水素原子が好ましい。また、 $R_{25}$  と  $R_{26}$  はシ

一般式 (X)



【0029】式中、 $A_{21}$ 、 $L_{21}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{27}$ 、 $a$  及び  $b$  は一般式 (I) のそれらと同義である。 $L_{101}$  は  $L_{21}$  と同義であり、 $A_{101}$  は  $A_{21}$  と同義である。 $Z$  は 5 員または 6 員を形成する非金属原子群を表す。 $Z$  で形成される 5 員または 6 員環としては芳香族環（例えばベンゼン、ナフタレン）、ヘテロ環（例えばピリジン、ピラジン、ピリミジン、チオフェン、フラン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、キノリン、キノキサリン）、環状アルケン（例えばシクロペンテン、シクロヘキセン）などが挙げられる。また、これらの環は更に他の環と縮環してもよい。 $Z$  で形

一般式 (XI)



【0031】式中、 $A_{21}$ 、 $L_{21}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $a$  及び  $b$  は一般式 (I) のそれらと同義である。 $L_{101}$ 、 $L_{111}$  及び  $L_{112}$  はそれぞれ  $L_{21}$  と同義であり、 $A_{101}$ 、 $A_{111}$  及び  $A_{112}$  はそれぞれ  $A_{21}$  と同義であり、 $Z$  は一般式 (X) の  $Z$  と同義である。次に、一般式 (I) で表される化合物について以下に詳細に説明する。 $Q$  は芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Q$  で形成される芳香族炭化水素基としては、炭素数 5〜20 のものが好ましく、より好ましくは炭素数 6〜12、特に好ましくは 6〜10 であり、単環であっても更に芳香環やヘテロ環と縮環していてもよいが、単環又は二環のものが好ましい。 $Q$  で形成される芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基（二価の場合にはフェニレン基）、ナフチル基（二価の場合にはナフチレン基）等が挙げられる。 $Q$  で形成されるヘテロ環基は、飽和であっても不飽和であってもよく、またこれらは単環であっても、更に他の芳香環もしくはヘテロ環と縮合環を形成してもよい。ヘテロ環と

ス位にあることが好ましい。更に、 $R_{25}$  と  $R_{26}$  は連結して環を形成してもよい。 $a$  及び  $b$  は 0 又は 1 を表し、好ましくは  $a$  及び  $b$  のうち少なくとも一方が 1 であり、より好ましくは  $a$ 、 $b$  とも 1 である。一般式 (I) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (X) で表される化合物である。

【0028】

【化16】

成される環として、好ましくはベンゼン、ナフタレン、ピリジン、イミダゾール、ピラジン、ピリミジン、キノリン、キノキサリンであり、より好ましくはベンゼン、イミダゾールである。 $Q$  で形成される環は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば一般式 (I) の  $R_{11}$  の置換基として挙げたものが適用できる。一般式 (I) で表される化合物のうち、更に好ましくは下記一般式 (XI) で表される化合物である。

【0030】

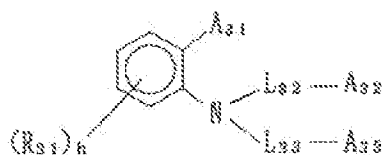
【化17】

しては、好ましくは 5〜6 員の単環の不飽和ヘテロ環であり、より好ましくはヘテロ原子が窒素原子である 5〜6 員の芳香族ヘテロ環基である。ヘテロ環としては、好ましくはピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、チオフェン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、より好ましくはピリジン、イミダゾール、ピラゾール、チアゾール、オキサゾール、インドールであり、特に好ましくは、ピリジン、イミダゾール、ピラゾールである。これらヘテロ環基は置換基を有してもよく、置換基としては、例えば一般式 (I) における  $R_{11}$  などで表される脂肪族基が有してもよい置換基として挙げたものが適用できる。 $Q$  はフェニレン基を形成する場合が特に好ましい。 $Y$  は酸素原子又は硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子である。 $d$ 、 $e$ 、 $f$  及び  $g$  はそれぞれ 0 又は 1 を表し、好ましくは 0 である。 $R_{31}$  は置換基を表し、置換基としては一般式 (I) における  $R_{11}$  で表される置換基が適用できる。 $h$  は 0〜4 の整数を表し、好ましくは 0〜

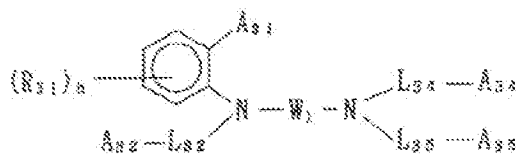
3、より好ましくは0~2、特に好ましくは0又は1である。hが2~4の整数の時、R<sub>31</sub>は同一又は互いに異なっているもよい。X<sub>31</sub>としては—L<sub>32</sub>—A<sub>32</sub>が好ましい。X<sub>33</sub>としては—L<sub>33</sub>—A<sub>33</sub>が好ましい。A<sub>31</sub>、A<sub>32</sub>、A<sub>33</sub>及びA<sub>35</sub>はそれぞれ水素原子、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>M (Mは水素原子又はカチオンを表す。)、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を表す。但し、A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>の少なくとも一つはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mを表し、またX<sub>32</sub>が—L<sub>33</sub>—A<sub>33</sub>のときにA<sub>31</sub>が水素原子であることはない。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>で表されるカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアミノ基は置換基を有してもよく、置換基としては一般式(I)におけるR<sub>11</sub>の置換基として挙げたものが適用できる。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>のカルバモイル基、スルファモイル基としては、無置換のものやアルキル基、アリール基、ヘテロ環で置換されたものが好ましく、置換基を有する場合、炭素数1~10のものが好ましく、より好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4のものである。例えば、カルバモイル基としては、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N、N-ジメチルカルバモイル、N-(4-スルフェニル)カルバモイル等を挙げることができる。スルファモイル基としては、スルファモイル、N-メチルスルファモイル等を挙げることができる。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>のアシルアミノ基としては、無置換のアルキルアシルアミノ基や置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子)で置換されたアルキルアシルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~3のものである。アシルアミノ基としては、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、イソブタンアミド、トリフルオロアセチルアミノ等が挙げられる。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>のスルホンアミド基としては、無置換のアルキルスルホンアミド基や置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子)で置換されたアルキルスルホンアミド基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~3のものである。アルキルスルホンアミド基としては、メタンスルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド等が挙げられる。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>のアミノ基としては、無置換のアミノ基、無置換のアルキルアミノ基又は置換基(好ましくは、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホ基、スルホ基)で置換されたアルキルアミノ基が好ましく、より好ましくは炭素数1~10、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~3のものである。アミノ基としては、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、カルボキシメチルアミノ基等が挙げられる。A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>としては、COOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>、OM、SO<sub>3</sub>Mが好ましく、より好ましくはCOOM、PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>であり、特に好ましくはCOOMである。L<sub>31</sub>、L<sub>32</sub>、L<sub>33</sub>、L<sub>34</sub>及びL<sub>35</sub>はそれぞれ一般式(I)におけるL<sub>11</sub>と同義である。W<sub>1</sub>で表される二価の連結基は、一般式(VI)におけるW<sub>11</sub>と同義である。一般式(II)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(XII)又は(XIII)で表される化合物である。

【0032】

【化18】



一般式 (XII)

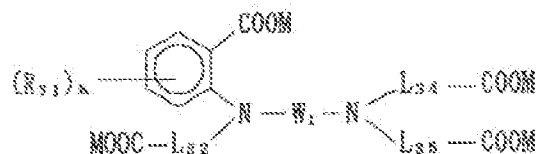


【0033】式中、A<sub>31</sub>~A<sub>35</sub>、L<sub>32</sub>~L<sub>35</sub>、W<sub>1</sub>、R<sub>31</sub>及びhは、一般式(II)におけるそれらと同義である。一般式(II)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式(XIV)で表される化合物である。

【0034】

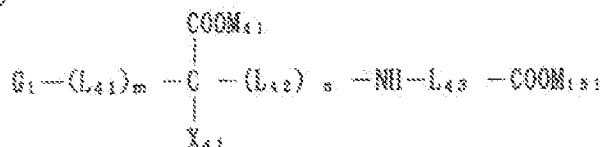
【化19】

## 一般式 (XIV)

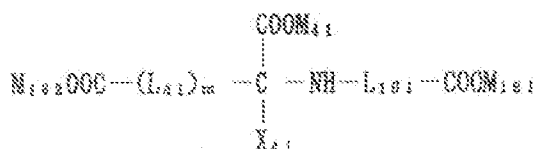


【0035】式中、 $L_{31}$ 、 $L_{32}$ 、 $L_{33}$ 、 $W_1$ 、 $R_{31}$ 及び $n$ は、一般式(II)におけるそれらと同義である。 $M$ は水素原子又はカチオンを表し、同一又は互いに異なってもよい。次に、一般式(IV)で表される化合物につ  
いて以下に詳細に説明する。 $G_1$ 及び $G_2$ はそれぞれC  
OOM、 $PO_3M_2$ 、 $OM$ 、 $SO_3M$  ( $M$ は水素原子又は  
カチオンを表す。)、メルカプト基、脂肪族基、芳香族  
基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アミノ基、グアニ  
ジノ基又はカルバモイル基を表す。 $G_1$ 及び $G_2$ で表さ  
れる脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基はそれぞれ一般  
式(1)における $R_{11}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘ  
テロ環基と同義である。 $G_1$ 及び $G_2$ で表されるアルキ  
ルチオ基、カルバモイル基は一般式(1)における $R_{11}$   
が有してもよい置換基として挙げたアルキルチオ基、カ  
ルバモイル基と同義である。 $L_{31}$ 、 $L_{32}$ 及び $L_{33}$ はそれ  
ぞれ一般式(1)における $L_{11}$ と同義である。 $m$ 及び $n$   
はそれぞれ0又は1を表す。 $m$ として好ましくは1であ  
る。 $n$ として好ましくは0である。 $X_{31}$ は水素原子、脂  
肪族基、芳香族基又はヘテロ環基を表し、 $X_{31}$ で表され  
る脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式(1)にお  
ける $R_{11}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と  
同義である。 $X_{31}$ としては水素原子がより好ましい。一  
般式(IV)で表される化合物のうち、好ましくは下記一  
般式(XV)で表される化合物である。 $M_{31}$ は水素原子又  
はカチオンを表す。

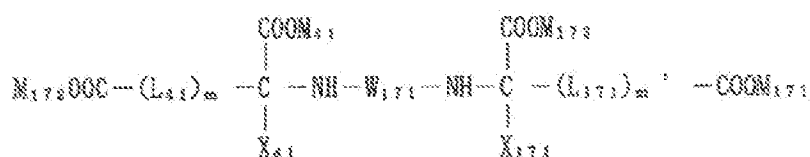
## 一般式 (XV)



【0037】式中、 $G_1$ 、 $L_{41}$ 、 $L_{42}$ 、 $L_{43}$ 、 $X_{41}$ 、 $M_{41}$ 、 $m$ 及び $n$ は一般式(1)におけるそれらと同義である。 $M_{31}$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式(1)  
V)で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般  
式(XVI)



## 一般式 (XVII)



【0039】式中、 $L_{41}$ 、 $M_{41}$ 、 $X_{41}$ 、 $m$ は一般式(1)  
V)におけるそれらと同義である。 $L_{171}$ 、 $L_{172}$ は一  
般式(IV)における $L_{11}$ と同義である。 $M_{171}$ 、  
 $M_{172}$ 、 $M_{173}$ 、 $M_{174}$ は一般式(IV)におけ  
る $M_{11}$ と同義である。 $X_{171}$ は一般式(IV)における $X_{11}$   
と同義である。 $m'$ は一般式(IV)における $m$ と同義  
である。 $W_{171}$ は一般式(VII)における $W_{11}$ と同義であ  
る。一般式(IV)で表される化合物のうち、特に好まし  
くは下記一般式(XVIII)又は(XIX)で表される化合物  
である。

【0036】  
【化20】

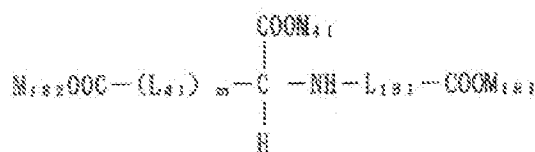
式(XVI)又は(XVII)で表される化合物である。

## 【0038】

## 【化21】

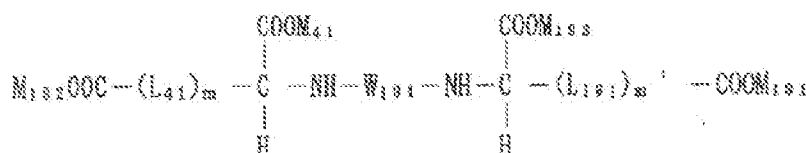
【0040】

一般式 (XVIII)



【化22】

一般式 (XIX)

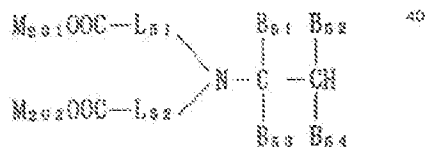


【0041】式中、 $\text{L}_{11}$ 、 $\text{M}_{11}$ 、 $m$ は一般式 (IV) におけるそれらと同義である。 $\text{L}_{12}$ 、 $\text{L}_{13}$ は一般式 (V) における $\text{L}_{11}$ と同義である。 $\text{M}_{11}$ 、 $\text{M}_{12}$ 、 $\text{M}_{13}$ 、 $\text{M}_{14}$ 、 $\text{M}_{15}$ は一般式 (IV) における $\text{M}_{11}$ と同義である。 $m'$ は一般式 (IV) における $m$ と同義である。 $\text{W}_{131}$ は一般式 (VII) における $\text{W}_{11}$ と同義である。次に、一般式 (V) で表される化合物について以下に詳細に説明する。式中、 $\text{A}_{11}$ 及び $\text{A}_{12}$ はそれぞれ一般式 (I) における $\text{A}_{11}$ と同義である。 $\text{L}_{11}$ 及び $\text{L}_{12}$ はそれぞれ一般式 (I) における $\text{L}_{11}$ と同義である。 $\text{B}_{51}$ 、 $\text{B}_{52}$ 、 $\text{B}_{53}$ 及び $\text{B}_{54}$ はそれぞれ水素原子、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基、 $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 又は $\text{SO}_3\text{M}$  ( $\text{M}$ は水素原子又はカチオンを表す。)を表す。但し、 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ の少なくとも一つは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ 又は $\text{SO}_3\text{M}$ を表す。 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基は一般式 (I) における $\text{R}_{11}$ で表される脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基と同義である。 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ のうち少なくとも一つは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $\text{OM}$ であることが好ましく、より好ましくは $\text{COOM}$ 、 $\text{PO}_3\text{M}_2$ であり、特に好ましくは $\text{COOM}$ である。一般式 (V) で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式 (XX) で表される化合物である。

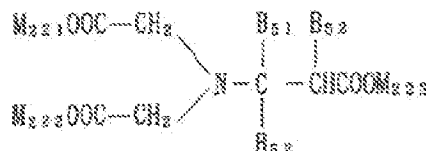
【0042】

【化23】

一般式 (XX)



一般式 (XXI)

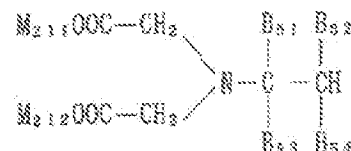


【0043】式中、 $\text{L}_{11}$ 、 $\text{L}_{12}$ 、 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{21}$ 、 $\text{M}_{22}$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXI) で表される化合物である。

【0044】

【化24】

一般式 (XXI)



【0045】式中、 $\text{B}_{51} \sim \text{B}_{54}$ は一般式 (V) におけるそれらと同義である。 $\text{M}_{21}$ 、 $\text{M}_{22}$ は水素原子又はカチオンを表す。一般式 (V) で表される化合物のうち、より好ましくは下記一般式 (XXI) で表される化合物である。

【0046】

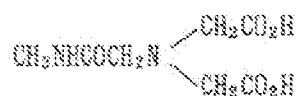
【化25】

【0047】式中、B<sub>51</sub>～B<sub>53</sub>は一般式(V)におけるそれらと同義である。M<sub>221</sub>、M<sub>222</sub>、M<sub>223</sub>は水素原子又はカチオンを表す。一般式(I)、(II)、(III)、(IV)、(V)で表される化合物の代表例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0048】

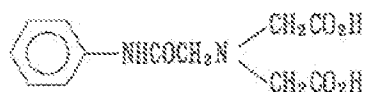
【化26】

I-1.

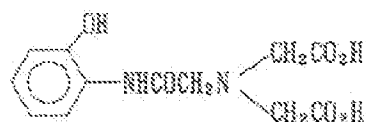


10

I-2.

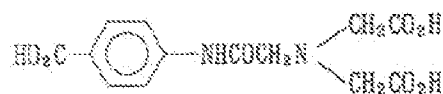


I-3.

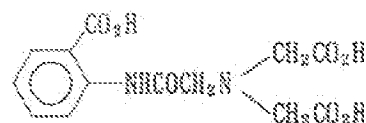


20

I-4.

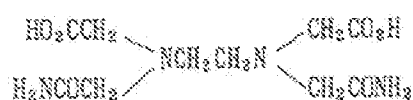


I-5.



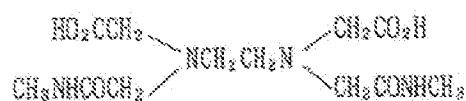
30

I-6.



40

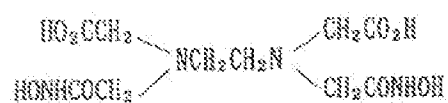
I-7.



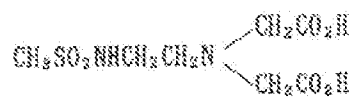
27

28

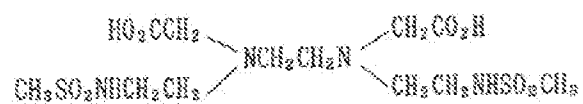
I-8.



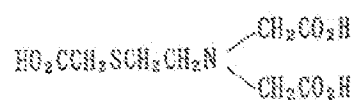
I-9.



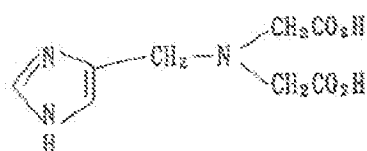
I-10.



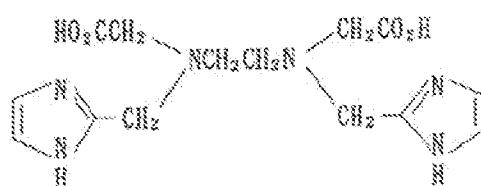
I-11.



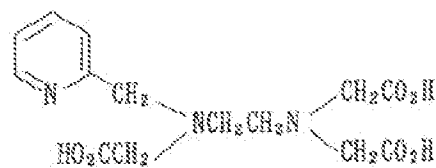
I-12.



I-13.



I-14.

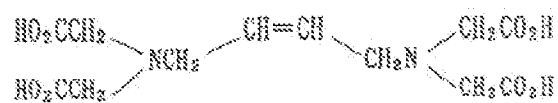


【0050】

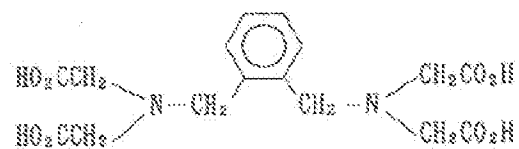
46 【化28】



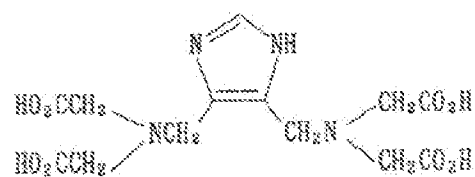
11-1.



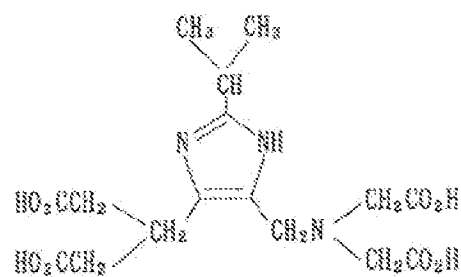
11-2.



11-3.



11-4.



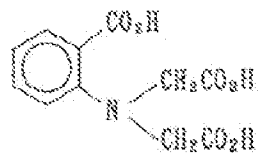
【0051】

【化29】

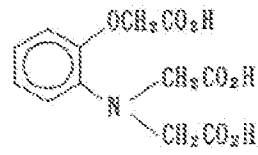
31

32

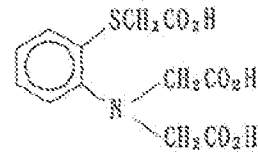
III-1.



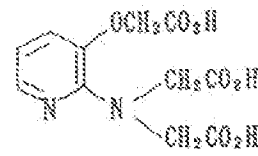
III-2.



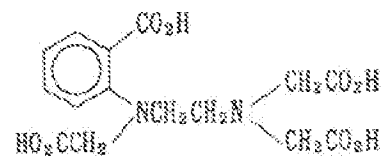
III-3.



III-4.



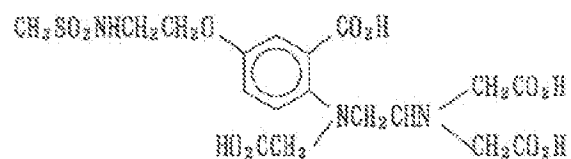
III-5.



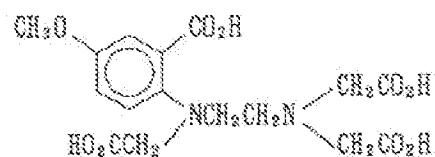
【0052】

【化30】

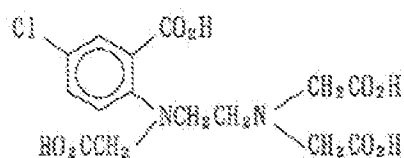
III-6.



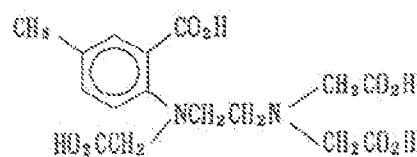
III-7.



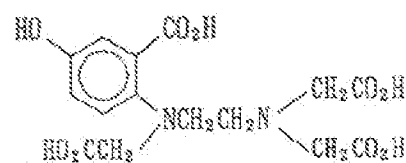
III-8.



III-9.



III-10.



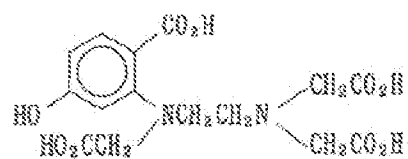
【0053】

【化31】

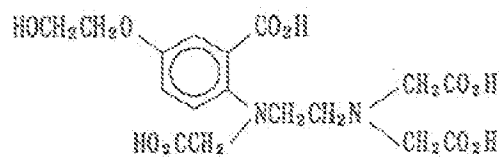
35

36

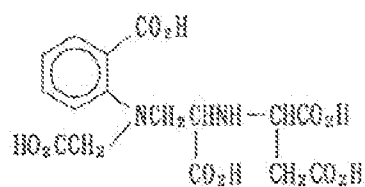
III-11.



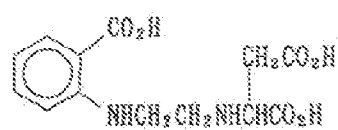
III-12.



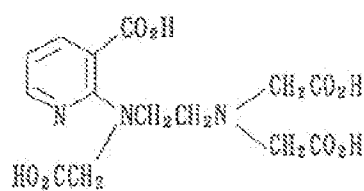
III-13.



III-14.



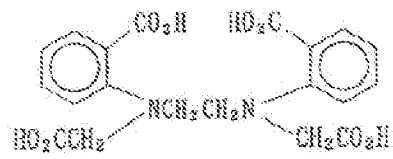
III-15.



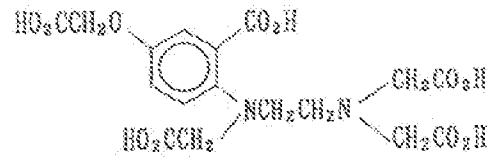
【0054】

【化32】

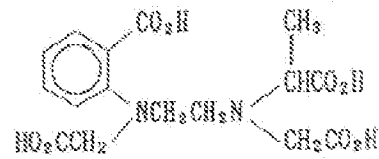
III-16.



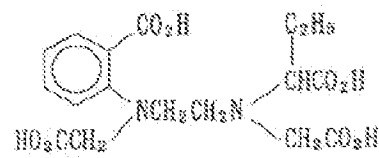
III-17.



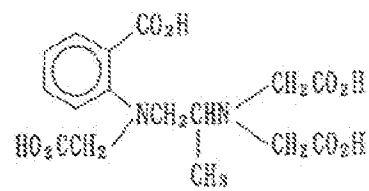
III-18.



III-19.



III-20.



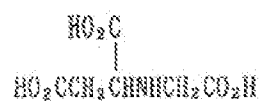
【0055】

【化33】

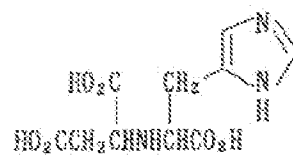
39

40

IV-1.



IV-2.



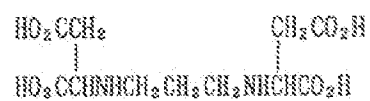
IV-3.



IV-4.



IV-5.



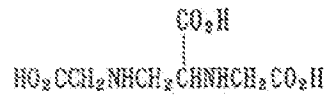
【0056】

【化34】

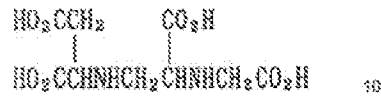
IV-6.

【0057】

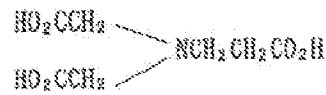
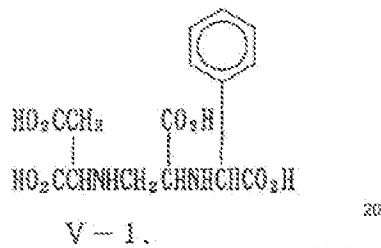
【化35】



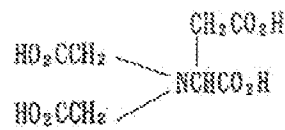
IV-7.



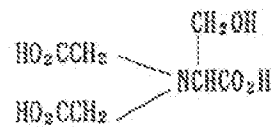
IV-8.



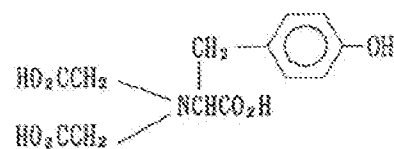
V-2.



V-3.



V-4.



【0058】上記一般式 (I) ~ (V) で表される化合物は、特開平 4-22948 号、同 4-73645 号、

同 4-73647 号、同 4-127145 号、同 4-134450 号、同 4-174432 号、同 4-2213

60号、同4-221361号、同4-247067号、同4-247073号、同4-288060号、同5-66527号、同5-113631号、同5-158195号、同5-165159号、同5-165176号、同5-173312号、同5-239003号、同5-303186号、米国特許第5118927号、同5217855号、同5250401号、同5250402号、同5254444号、同5256531号等の記載の合成法で合成できる。

【0059】本発明の金属キレート化合物は処理液1リットル当り、0.05～1モル含有することで漂白液あるいは漂白定着液の漂白剤として有効である。また、定着液や発色現象と脱銀工程の間の中間浴に少量含有させてもよい。本発明の金属キレート化合物は漂白能を有する処理液に上述のように処理液1リットル当り、0.05～1モル含有することが有効であり、処理液1リットル当り0.1～0.5モル含有することが更に好ましい。

【0060】次に本発明の一般式(A)及び(B)について詳細に説明する。一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1～30のものであって特に炭素数1～20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラキル基としては例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、i-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンテニル基、ベンジル基等である。

【0061】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される芳香族基は好ましくは、炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等である。

【0062】一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される複素環基は、窒素原子、酸素原子および硫黄原子のうち少なくとも一つを含む3～10員環の飽和もしくは不飽和の複素環基である。これらは単環状であってもよいし、さらに他の芳香環と縮合環を形成してもよい。複素環基としては、好ましくは5～6員環の芳香族複素環基であり、例えばピリジル基、イミダゾリル基、キノリル基、ベンズイミダゾリル基、ピリミジル基、ピラゾリル基、イソキノリル基、チアゾリル基、チエニル基、フリル基、ベンゾチアゾリル基等である。

【0063】また、一般式(A)及び(B)中、RまたはR'で表される各基は置換されていてもよい。置換基としては以下のものが挙げられる。

【0064】ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、

エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、1-ブチル基、n-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、3-ペンテニル基等)、アラキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、4-メチルフェニル基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、フリル基、イミダゾリル基、ピペリジル基、モルホリノ基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-ナフチルオキシ基等)、アミノ基(例えば、無置換アミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、アニリノ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、ウレイド基(例えば、無置換ウレイド基、N-メチルウレイド基、N-フェニルウレイド基等)、ウレタン基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、フェノキシカルボニルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基等)、スルファモイル基(例えば、無置換スルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基等)、カルバモイル基(例えば、無置換カルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えば、メシル基、トシル基等)、スルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基等)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ヒドロイル基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、リン酸アミド基(例えば、N、N-ジエチルリン酸アミド基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基等)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ホスホ基、ニトロ基、スルフィノ基、アンモニオ基(例えばトリメチルアンモニオ基等)、ホスホニオ基、ヒドラジノ基等である。これらの基はさらに置換されていてもよい。また置換基が二つ以上あるときは同じでも異なってもよい。

【0065】一般式(A)及び(B)中、MまたはM'で表されるカチオン基としてはアルカリ金属イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、セシウムイオン)、アルカリ土類金属イオン(例えば、カルシウムイオン、マグネシウムイオン)、アンモニウム基(例えば、無置換アンモニウム基、メチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基、テトラメチルアンモニウム基、ジメチルベンジルアンモニウム



基)、グアニジニウム基等があげられる。

【0066】一般式(A)において好ましくは、Rは脂肪族基、芳香族基、複素環基であり、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(A)においてより好ましくは、Rは炭素数1~6の脂肪族基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(A)において最も好ましくは、Rは炭素数1~6のアルキル基を表し、Mはナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0067】一般式(B)において好ましくは、R'は脂肪族基、芳香族基であり、M'は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウム基を表す。一般式(B)においてより好ましくは、R'は炭素数1~6の脂肪族基、炭素数6~12の芳香族基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。一般式(B)において最も好ましくは、R'は炭素数1~6のアルキル基またはカルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基の少なくとも一つで置換された炭素数6~10のアリール基を表し、M'はナトリウムイオン、カリウムイオンまたは無置換アンモニウム基を表す。

【0068】以下に本発明の一般式(A)及び(B)の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

【0069】

【化36】

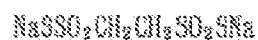
A-1	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNH}_4$
A-2	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SNa}$
A-3	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SK}$
A-4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNH}_4$
A-5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SNa}$
A-6	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNH}_4$
A-7	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$
A-8	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNa}$
A-9	$\text{H}_4\text{NOOCCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{SNH}_4$
A-10	$\text{F}_3\text{CSO}_2\text{SNH}_4$

【0070】

【化37】

47

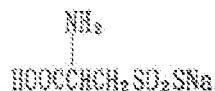
A-11



A-12



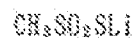
A-13



A-14



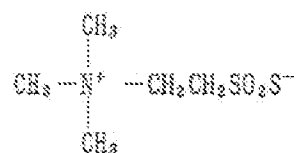
A-15



A-16



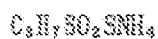
A-17



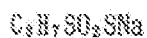
A-18



A-19



A-20

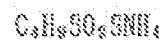


【0071】

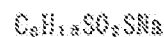
【化38】

48

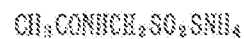
A-21



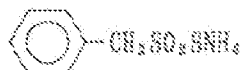
A-22



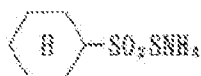
A-23



A-24



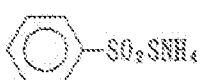
A-25



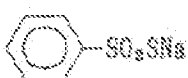
A-26



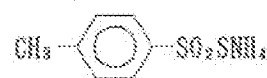
A-27



A-28



A-29



A-30

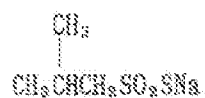


40 【0072】

【化39】

49

A-31



A-32



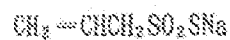
A-33



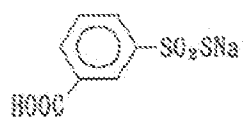
A-34



A-35



A-36



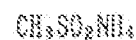
【0073】

【化40】

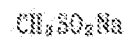
30

50

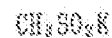
B-1



B-2



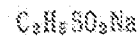
B-3



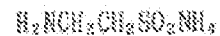
B-4



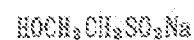
B-5



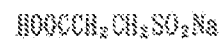
B-6



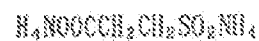
B-7



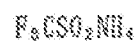
B-8



B-9



B-10



【0074】

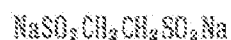
【化41】

40

51

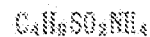
52

B-11

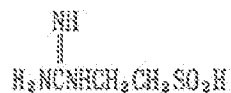


【化 4 2】

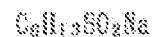
B-21



B-12



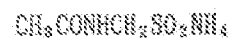
B-22



B-13

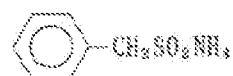


B-23



10

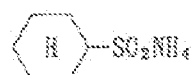
B-24



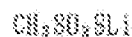
B-14



B-25



B-15

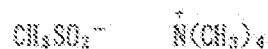


20

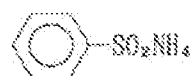
B-26



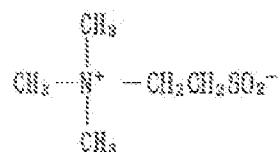
B-16



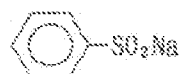
B-27



B-17



B-28



30

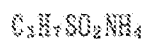
B-18



B-29



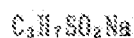
B-19



B-30



B-20



【0076】

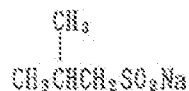
【0075】

【化 4 3】

40

53

B-31



54

B-32



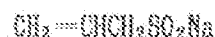
B-33



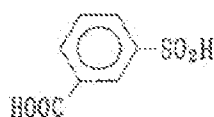
B-34



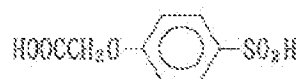
B-35



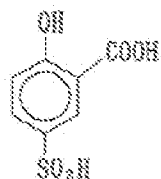
B-36



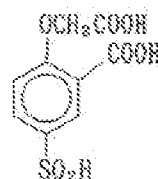
B-37



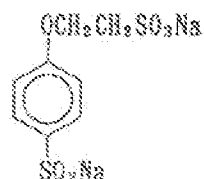
B-38



B-39



B-40



【0077】一般式(A)で表される化合物はスルホニルクロリド化合物とアルカリ金属硫物、硫化アンモニウム等の硫化物との反応やスルフィン酸化合物と単体硫黄との応によって合成出来、古くから知られている。例えばジャーナル・オブ・アナリカル・ケミストリー

(J. Anal. Chem. USSR), 20巻, 170 (1950)、ドイツ特許第840, 693号 (1952) 等を参考にして合成来る。一般式(B)で表される化合物はスルホニルクロリド化合物の還元により合成する方法が一般的であり、還元剤としては亜鉛末、亜硫酸イオン、アルカリ金属硫物等が用いられる。また、その

他の方法も知られている。また、前述の様に一般(B)の化合物は一般式(A)の化合物の合成中間体としても利用される。一般(B)の化合物の一般的合成方法としては、例えばケミストリー・レビュー (Chem. Rev.), 48巻, 69 (1951)、オーガニック・シンセシス (Organic Synthesis, Collective Vol. I, 492 (1941))、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー (J. Am. Chem. Soc.), 72巻, 1215 (1950)、ibid, 50巻792, 274 (1928) 等があげられる。

【0078】本発明における「定着能を有する溶」としては例えば定着浴、漂白定着浴などを挙げることができ、処理プロセスによって様々な組み合わせが可能である。本発明における写真用定着能組成物としては例えば定着液など定着浴に用いられるもの、漂白定着液など漂白定着浴に用いられるものをいう。本発明の一般式

(A) 及び (B) の化合物はそれらのみで用いてもよいが、通常の定着剤と併用するとその性能がより顕著に発揮出来る。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物が定着浴または漂白定着浴で使用される量は、好ましくは  $1 \times 10^{-3} \sim 5$  モル/リットルであり、より好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 3$  モル/リットルであり、特に好ましくは  $1 \times 10^{-2} \sim 2$  モル/リットルである。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物を水洗浴または安定浴に添加することも水洗浴の沈澱防止には効果がある。ここで、これらの浴中の濃度としては、前浴の一般式 (A) 及び (B) の化合物濃度の  $10^{-3} \sim 0.5$  倍が好ましい。

【0079】本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物は他の定着剤と併用して用いてもよい。併用する定着剤としてはチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムナトリウム、チオ硫酸カリウムのようなチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムのようなチオシアン酸塩（ロダン塩）、チオ尿素化合物、チオエーテル化合物、メルカプト化合物、メソイオン化合物等をあげることができる。なかでもチオ硫酸塩が好ましい。チオ硫酸塩の好ましい添加量は定着液 1 リットル当たり 0.1～3 モル、好ましくは 0.5～1.5 モルである。

【0080】本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合の本発明の化合物の好ましい添加量は定着液または漂白定着液 1 リットル当たり 0.01～3 モル、より好ましくは 0.01～2 モル、最も好ましくは 0.05～1 モルである。添加量が少ない場合には定着促進効果や液安定化効果が小さくなり、また、多すぎる場合には定着液の低温保存時の析出が起きやすくなる。本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物をチオ硫酸塩と併用する場合、特に定着能を有する液を低補充量で処理した際に銀イオンやハロゲンイオン

(特に沃素イオン) が蓄積した場合に定着性能の向上が顕著である。ここで併用する定着剤がチオ硫酸ナトリウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' はナトリウムイオンが好ましく、併用する定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合には一般式 (A) 及び (B) の M 及び M' は無置換アンモニウム基が好ましい。

【0081】また、本発明の一般式 (A) 及び (B) の化合物を定着能を有する溶に添加する場合には補充液に一般式 (A) と一般式 (B) の化合物を別々に添加してもよいし、あらかじめ混合した溶液を添加してもよい。前述したように一般式 (A) の化合物は一般式 (B) の

化合物を原料として合成出来るので、特に一般式 (A) 及び (B) の R 及び R'、M 及び M' が同一の場合は化合物の合成工程で一般式 (A) 及び (B) の混合液を合成しておいて添加することも可能である。

【0082】本発明の定着能組成物は液体で供給しても、粉末状で供給してもよい。液体で供給する場合は使用液であっても濃縮液であってもよい。本発明の化合物の組み合わせは漂白定着液で用いた場合に、本発明の目的がより顕著に発揮できる。

【0083】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、支持体上に青感光性層、緑感光性層、赤感光性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層及び非感光性の層数及び層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感光性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも 1 つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光及び赤色光の何れかに感光性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感光性層、緑感光性層、青感光性層の順に配置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感光性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとりえる。上記、ハロゲン化銀感光性層の間及び最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、カプラー、D1R 化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0084】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 121, 470 号あるいは英国特許第 923, 045 号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 57-112751 号、同 62-200350 号、同 62-206541 号、同 62-206543 号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GL) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BL / GL / GH / RH / RL の順、または BH / BL / GH / GL / RL / RH の順等に設置することができる。

【0085】また特公昭 55-34932 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭 56-25738 号、同 62-63936 号明細書に記載されているように、支持体から最も遠

い側から青感光性層／CL／RL／CH／RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感光性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0086】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラーネガフィルム又はカラー反転フィルムの場合には、その写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下の沃化銀を含む、沃臭化銀、沃塩化銀、もしくは沃塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約25モル%までの沃化銀を含む沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀である。ハロゲン化銀カラー写真感光材料が、カラー印画紙の場合には、その写真乳剤層に含有されるハロゲン化銀としては、実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀よりなるものを好ましく用いることができる。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1モル%以下、好ましくは0.2モル%以下のことをいう。これらの塩臭化銀乳剤のハロゲン組成については任意の臭化銀／塩化銀のものを用いることができる。この比率は目的に応じて広い範囲をとりうるが、塩化銀比率が2モル%以上のものを好ましく用いることができる。迅速処理に適した感光材料には塩化銀含有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これらの高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は、90モル%以上が好ましく、95モル%以上が更に好ましい。現像処理液の補充量を低減する目的で、塩化銀含有率が98～99.9モル%であるようなほぼ純塩化銀の乳剤も好ましく用いられる。

【0087】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変形的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 $\mu$ 以

下の微粒子でも投影面積直径が約10 $\mu$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと記す）No. 17643（1978年12月）、22～23頁、"1. 乳剤製造 (Emulsion preparation and type)"、及び同No. 18716（1979年11月）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0088】米国特許第3,574,628号、同3,655,394号及び英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約5以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gatoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻248～257頁（1970年）；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号及び英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0089】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学増感及び分光増感を行ったものを使用する。物理熟成の過程において、種々の多価金属イオン不純物（カドミウム、亜鉛、鉛、銅、タリウム、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの塩もしくは錯塩など）を導入することもできる。化学増感に用いられる化合物については、特開昭62-215272号公報明細書第18頁右下欄～第22頁右上欄に記載のものが挙げられる。また、このような工程で使用される添加剤はRDNo. 17643及び同No. 18716に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0090】

添加剤種類	RD17643	RD18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648頁右欄～ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 及び安定剤	24～25頁	649頁右欄～
6 光吸収剤、フ	25～26頁	649頁右欄～

フィルター染料、  
紫外線吸収剤

650頁左欄

7	ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左～右欄
8	色素画像安定剤	25頁	
9	硬膜剤	26頁	651頁左欄
10	バインダー	26頁	同上
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄
12	塗布助剤、 表面活性剤	26頁～27頁	650頁右欄
13	スタチック防止剤	27頁	同上

【0091】また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4,411,987号や同4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のRDNo. 17643, VII-C～Gに記載された特許に記載されている。イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英  
20 国特許第1,425,020号、同1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許第249,473A号等に記載のものが好ましい。

【0092】マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同3,725,064号、RDNo. 24220  
30 (1984年6月)、特開昭60-33552号、RDNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、WO(PCT)88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

【0093】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同4,146,396号、同4,22  
40 8,233号、同4,296,200号、同2,369,929号、同2,801,171号、同2,772,162号、同2,895,826号、同3,772,002号、同3,758,308号、同4,334,011号、同4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同249,463A号、米国特許第3,446,622号、同4,333,999号、同4,753,871号、同4,451,559号、同4,427,767号、同4,690,889号、同4,254,212  
50

号、同4,206,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【0094】発色色素の不要吸収を補正するためのカラーD・カプラーは、RDNo. 17643のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主剤と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることが好ましい。発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許(公開)第3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0095】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第3,451,820号、同4,080,211号、同4,367,282号、同4,409,320号、同4,576,910号、英国特許2,102,173号等に記載されている。カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカプラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643, VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

【0096】その他、本発明の感光材料に用いることのできるカプラーとしては、米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同4,338,393号、同4,310,618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カ



ブラー、D1Rカブラー放出レドックス化合物もしくはD1Rレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R.D.No.11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4,553,477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

【0097】本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されており、水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒の具体例としては、フタル酸エステル類（ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-1-エチルフェニル）フタレート、ビス（2,4-ジ-1-エチルフェニル）イソフタレート、ビス（1,1-ジエチルプロピル）フタレートなど）、リン酸またはホスホン酸のエステル類（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネートなど）、安息香酸エステル類（2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエートなど）、アミド類（N,N-ジエチルデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドンなど）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-1-エチルフェニルフェノールなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（ビス（2-エチルヘキシル）セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレートなど）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、炭化水素類（パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレンなど）などが挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0098】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願（O.L.S.）第2,541,274

号及び同2,541,230号などに記載されている。また、これらのカブラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下または不存在下でローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号）に含浸させて、または水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かし、親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは、国際公開番号WO88/00723号明細書の第12～30頁に記載の単独重合体または共重合体を用いられる。特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、直接ポジカラー感光材料、カラーポジフィルム及びカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げるができる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No.17643の28頁、及び同No.18716の647頁右欄から648頁左欄に記載されている。

【0099】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が25μm以下、好ましくは20μm以下であり、かつ膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下（好ましくは15秒以下）が好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン（A.Green）社によりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr.Sc i.Eng.）、19巻、2号、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することで測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、この1/2の膜厚に到達するまでの時間と定義する。膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：（最大膨潤膜厚－膜厚）／膜厚に従って計算できる。

【0100】前述のカラー写真感光材料は、前述のR.D.No.17643の28～29頁、及び同No.18716の615左欄～右欄に記載された通常の方法によって現像処理することができる。感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスル

ホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0101】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン（1, 4-ジアザピシクロ

〔2, 2, 2〕オクタン）類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカプラーセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤（例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ（6-ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩）、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物のような蛍光増白剤、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤などを添加してもよい。

【0102】但し、ベンジルアルコールは公害性、調液性及び色汚染防止の点で実質的に含まない方が好ましい。ここで「実質的に」とは、発色現像液1リットル当たり2ml以下（更に好ましくは全く含まない）を意味する。また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0103】これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以

下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。特に、所謂高塩化銀感光材料を用いる場合には、発色現像液中の臭素イオンを低くし、塩化物イオンを比較的多くすることで写真性、処理性に優れ、写真性の変動を抑えることができるので特に好ましい。そのような場合の補充量は、発色現像液でのオーバーフローが実質的になくなる感光材料1平方メートル当たり約20mlまで減少させることができる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0104】本発明の発色現像液の処理温度は、20~50℃で好ましくは30~45℃である。処理時間は、20秒~5分で、好ましくは30秒~3分であるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度を使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなされる（漂白定着処理）、更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、本発明の化合物が用いられるが既知の漂白剤と本発明の効果をそこわないう程度に組み合わせてもよい。組み合わせて使用できる漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄（II）もしくはコバルト（II）の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などがあげられる。

【0105】これらの漂白液又は漂白定着液のpHは、通常5, 5~8であるが、処理の迅速化のために、更に低いpHで処理することもできる。漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている。米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 200, 812号、R D No. 17129号（1978年7月）などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-116, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合

物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大い観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。漂白促進剤を漂白液または漂白定着液に使用する時の添加量は $1 \times 10^{-3} \sim 1$ モル/リットルが適当であり、 $1 \times 10^{-2} \sim 0.2$ モル/リットルが好ましい。

【0106】本発明の漂白定着液には臭化アンモニウムや塩化アンモニウムのような再ハロゲン化剤や硝酸アンモニウムなどのpH緩衝剤、硫酸アンモニウムなどの金属腐食防止剤など公知の添加剤を添加することができる。漂白定着液の保恒剤として、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物、スルフィン酸化合物を添加してもよい。また、安定性向上のために、アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸系キレート剤（好ましくは、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸及びN,N,N',N'-エチレンジアミンテトラホスホン酸）を含有することが好ましい。

【0107】漂白定着液には、更に、各種の蛍光増白剤、消泡剤、界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等を含有させることができる。本発明の定着能を有する浴には本発明の化合物以外に、既知の定着剤を併用してもよい。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオ尿素類多量の沃化物塩等をあげることができる。本発明で用いられる定着液のpHは2~10であり、4~9が好ましい。脱銀工程における各処理液の攪拌はできるだけ強化されていることが、脱銀処理時間短縮の点から好ましい。攪拌手段としては、特開昭62-183460号や同62-183461号に記載のような方法などが挙げられ、噴流を衝突させる手段の場合には、衝突までの時間は感光材料が処理液に導入されてから15秒以内に行うのが好ましい。本発明において発色現像液から漂白定着液へのクロスオーバー時間（感光材料がカラー現像液から出て、漂白液に入るまでの空中時間）は、漂白カブリや感光材料表面の汚れ付着を改良する点で10秒以内が好ましい。ここで、漂白定着液の補充量としては、撮影用カラー感光材料（例えば、塗布銀量 $4 \sim 12 \text{ g/m}^2$ ）の場合には $800 \text{ ml/m}^2$ 以下が好ましく、カラー印刷紙の場合は、 $600 \text{ ml/m}^2$ 以下が好ましい。

【0108】本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカブリ等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、

順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248~253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

【0109】前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288838号に記載のCaイオン、Mgイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0110】又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリン、ヘキサメチレンテトラミン、ヘキサヒドロトリアジンやN-メチロール化合物に代表される色素安定化剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも必要に応じてアンモニウム化合物、B1、A1などの金属化合物、蛍光増白剤、各種キレート剤、緩pH調節剤、硬膜剤、殺菌剤、防霉剤、アルコールアミンや界面活性剤（シリコン系が好ましい。）を加えることもできる。水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては水道水のほかイオン交換樹脂などによってCaイオン、Mgイオン濃度を $5 \text{ mg/l}$ 以下に脱イオン処理した水やハロゲン、紫外線殺菌灯等によって殺菌された水を使用するのが好ましい。

【0111】上記水洗及び／又は安定液の補充量は、感光材料単位面積当たり前浴からの持ち込み量の1~50倍、好ましくは2~30倍、より好ましくは2~15倍である。この補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程他の工程において再利用することもできる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の

目的で発色現象主剤を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現象主剤の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同3,342,599号、RD No. 14,850号及び同15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現象を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、及び同58-115438号等に記載されている。

【0112】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

【0113】ハロゲン化銀カラー感光材料の1つの例として直接ポジ型ハロゲン化銀を用いたものがある。この感光材料を用いた処理について以下説明する。ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像露光の後、光又は造核剤によるかぶり処理を施した後又は施しながら、芳香族第一級アミン系発色現象薬を含むpH11.5以下の表面現像液で発色現象、漂白・定着処理することにより直接ポジカラー画像を形成することも好ましい。この現像液のpHは11.0～10.0の範囲であるのが更に好ましい。

【0114】本発明におけるかぶり処理は、いわゆる「光かぶり法」と呼ばれる感光層の全面に第二の露光を与える方法及び「化学的かぶり法」と呼ばれる造核剤の存在下にて現像処理する方法のうちのどちらを用いてもよい。造核剤およびかぶり光の存在下で現像処理してもよい。また、造核剤を含有する感光材料をかぶり露光してもよい。光かぶり法に関しては、前記の特開昭61-253716号明細書第47頁4行～49頁5行に記載されており、本発明に用いる造核剤に関しては同明細書第49頁6行～67頁2行に記載されており、特に一般式〔N-1〕と〔N-2〕で表わされる化合物の使用が好ましい。これらの具体例としては、同明細書第56～58頁に記載の〔N-1-1〕～〔N-1-10〕と

同明細書第63～66頁に記載の〔N-II-1〕～〔N-II-12〕の使用が好ましい。

【0115】本発明に用いる造核促進剤に関しては、同明細書第68頁11行～71頁3行に記載されており、特にこの具体例としては、同第69～70頁に記載の(A-1)～(A-13)の使用が好ましい。

【0116】

【発明の効果】本発明の方法により、脱銀性に優れ、漂白カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法を行うことができる。特に、本発明により低補充化しても定着が遅れることのない処理方法を行うことができる。また、定着液の液安定性も改良することができる。沈澱を大幅に少なくすることができる。

【0117】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0118】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に以下に示す層構成の多層カラー印画紙を作製した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー(E x Y)19、1gおよび色像安定剤(Cod-1)4、4g及び色像安定剤(Cpd-7)0、7gに酢酸エチル27、2ccおよび溶媒(Solvent-1)8、2gを加え溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8ccを含む10%ゼラチン水溶液185ccに乳化分散させた。一方塩化化銀乳剤(立方体、平均粒子サイズ0、88μmのものと0、70μmのものと3:7混合物(銀モル比))、粒子サイズ分布の変動係数は0、08と0、10、各乳剤とも臭化銀0、2モル%を粒子表面に局在含有)に下記に示す青感性増感色素を銀1モル当たり大サイズ乳剤に対しては、それぞれ2、0×10<sup>-4</sup>モル加え、また小サイズ乳剤に対しては、それぞれ2、5×10<sup>-4</sup>モル加えた後に硫黄増感を施したものを調製した。前記の乳化分散物とこの乳剤とを混合溶解し、以下に示す組成になるように第一塗布液を調製した。

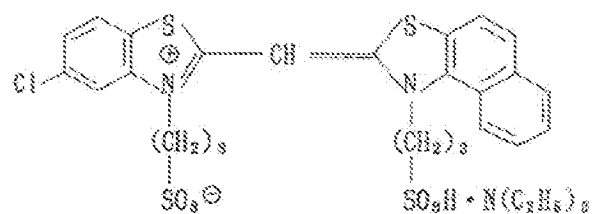
【0119】第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3、5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。各層の分光増感色素として下記のものを用いた。

青感性乳剤層

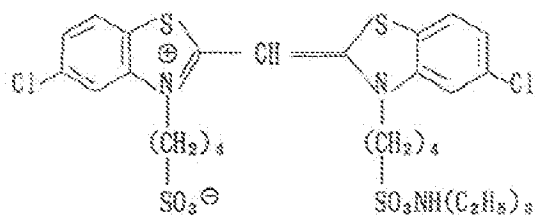
【0120】

【化44】

69



70



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては各々  $2.0 \times 10^{-4}$  モル、また小サイズ乳剤に対しては各々  $2.5 \times 10^{-4}$  モル)

【0121】 無感性的乳剤層

【化 4 5】

【0122】

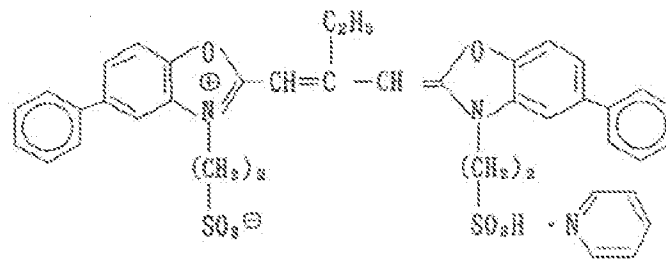
36

40

60

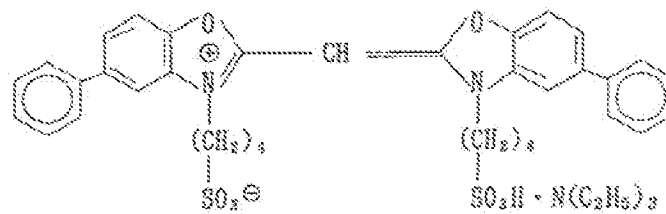
71

72



(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $4.0 \times 10^{-4}$  モル、  
小サイズ乳剤に対しては  $5.6 \times 10^{-4}$  モル)

および

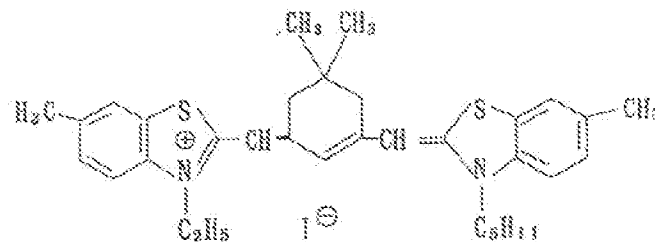


(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $7.0 \times 10^{-6}$  モル、  
また小サイズ乳剤に対しては  $1.0 \times 10^{-5}$  モル)

【0123】赤感性乳剤層

【化46】

【0124】

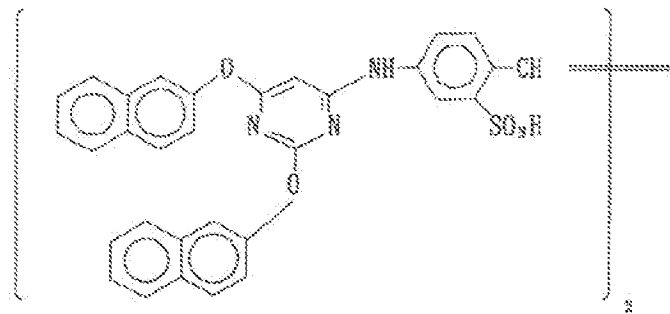


(ハロゲン化銀 1 モル当たり、大サイズ乳剤に対しては  $0.9 \times 10^{-4}$  モル、  
また小サイズ乳剤に対しては  $1.1 \times 10^{-4}$  モル)

【0125】赤感性乳剤層に対しては、下記の化合物を  
ハロゲン化銀 1 モル当たり  $2.6 \times 10^{-4}$  モル添加し  
た。

【0126】

【化47】

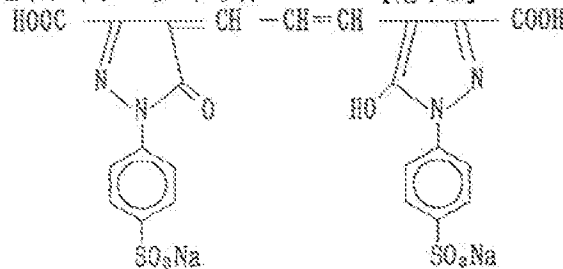


【0127】また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層に対し、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾールをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり8、 $5 \times 10^{-4}$ モル、7、 $7 \times 10^{-4}$ モル、2、 $5 \times 10^{-4}$ モル添加した。また、青感性乳剤層と緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-

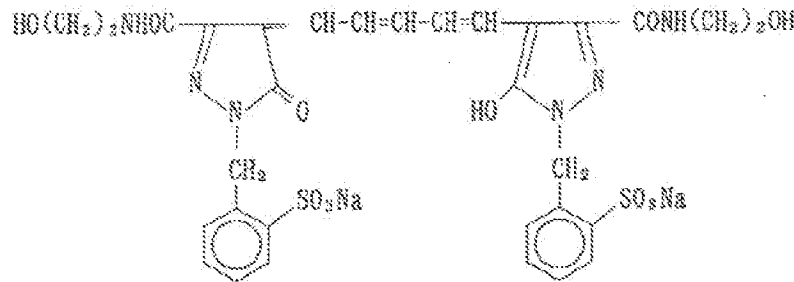
1, 3, 3a, 7-テトラゼインデンをそれぞれハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-4}$ モルと $2 \times 10^{-4}$ モル添加した。イラジエーション防止のために乳剤層に下記の染料を添加した。

【0128】

【化48】



および



【0129】（層構成）以下に各層の組成を示す。数字は塗布量（g/m<sup>2</sup>）を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレンラミネート紙

〔第一層側のポリエチレンに白色顔料（TiO<sub>2</sub>）と青味染料（群青）を含む〕

【0130】

第一層（青感層）

前記塩臭化銀乳剤	0.30
ゼラチン	1.86
イエローカブラー（Ex Y）	0.82
色像安定剤（Cpd-1）	0.19
溶媒（Solv-1）	0.35
色像安定剤（Cpd-7）	0.06

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0.99
混色防止剤（Cpd-5）	0.08

75

76

溶媒 (Solv-1)

0.16

溶媒 (Solv-4)

0.08

## 【0131】

## 第三層 (緑感層)

塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ  $0.55 \mu\text{m}$  のものと、 $0.39 \mu\text{m}$  のものとの 1:3 混合物 (Ag モル比)、粒子サイズ分布の変動係数は 0.10 と 0.08、各乳剤とも AgBr 0.8 モル% を粒子表面に局在含有させた)

0.12

ゼラチン

1.24

マゼンタカプラー (ExM)

0.20

色像安定剤 (Cpd-2)

0.03

色像安定剤 (Cpd-3)

0.15

色像安定剤 (Cpd-4)

0.02

色像安定剤 (Cpd-9)

0.02

溶媒 (Solv-2)

0.40

## 第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

1.58

紫外線吸収剤 (UV-1)

0.47

混色防止剤 (Cpd-5)

0.05

溶媒 (Solv-5)

0.24

## 【0132】

## 第五層 (赤感層)

塩化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ  $0.58 \mu\text{m}$  のものと、 $0.45 \mu\text{m}$  のものとの 1:4 混合物 (Ag モル比)、粒子サイズ分布の変動係数は 0.09 と 0.11、各乳剤とも AgBr 0.6 モル% を粒子表面に局在含有させた)

0.23

ゼラチン

1.34

シアンカプラー (ExC)

0.32

色像安定剤 (Cpd-6)

0.17

色像安定剤 (Cpd-7)

0.40

色像安定剤 (Cpd-8)

0.04

溶媒 (Solv-6)

0.15

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン

0.53

紫外線吸収剤 (UV-1)

0.16

混色防止剤 (Cpd-5)

0.02

溶媒 (Solv-5)

0.08

## 第七層 (保護層)

ゼラチン

1.33

ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 1.7%)

0.17

流動パラフィン

0.03

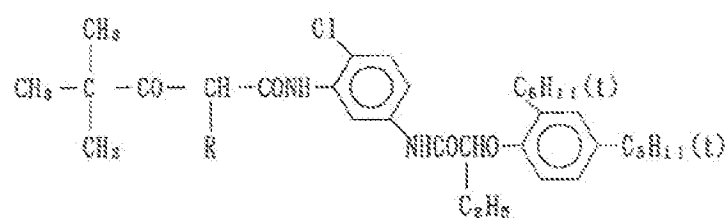
【0133】 以下に上記で利用した化合物について列記する。

【0134】

【化 49】

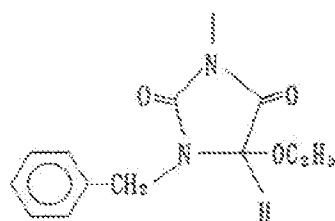


(Ex Y) イエローカブラー

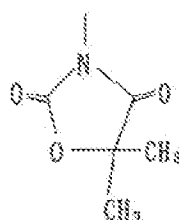


と

R =



R =

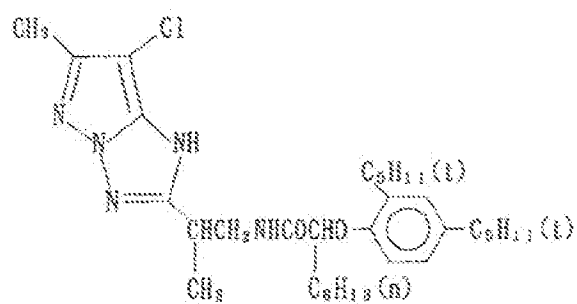


との1:1混合物(モル比)

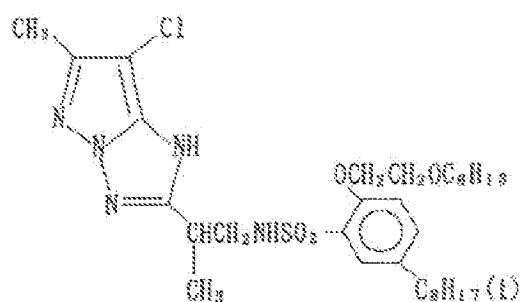
【0135】

【化50】

(E x M) マゼンタカプラー



と

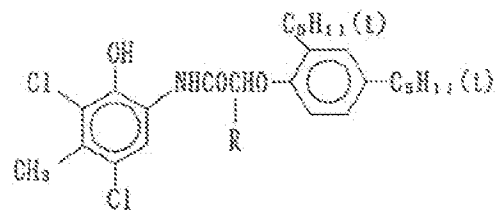


の 1 : 1 混合物 (モル比)

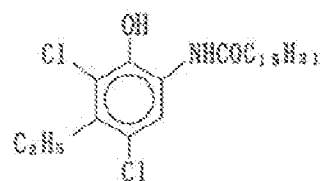
【0136】

【化51】

(Ex C) シアンカブラー

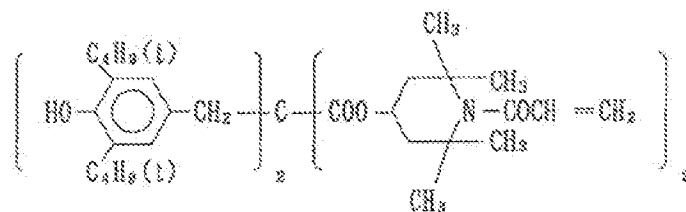
R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> と C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

と



の各々重量で 2 : 4 : 4 の混合物

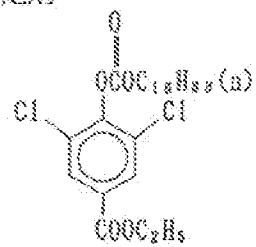
(Cpd-1) 色像安定剤



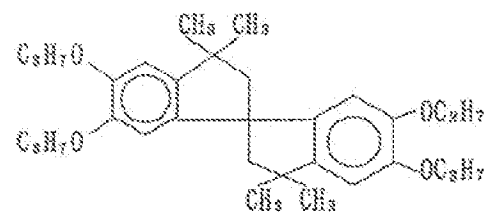
【0137】

【化52】

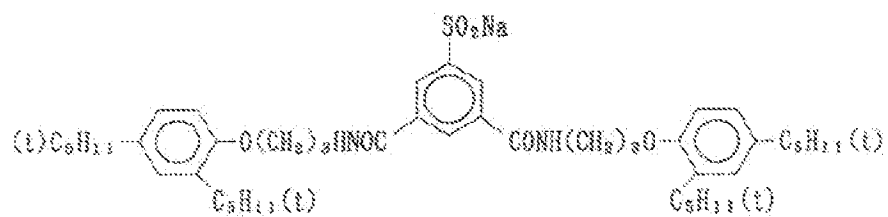
(C p d - 2) 色像安定剤



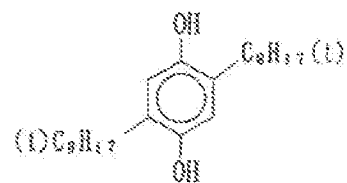
(C p d - 3) 色像安定剤



(C p d - 4) 色像安定剤



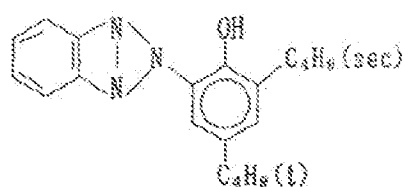
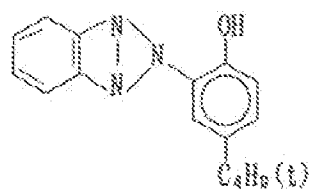
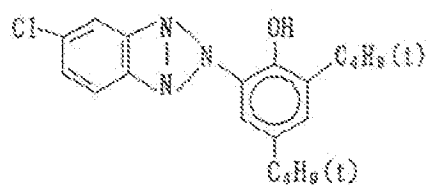
(C p d - 5) 混色防止剤



【0138】

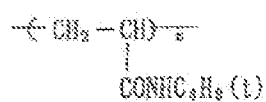
【化53】

(Cpd-6) 色像安定剤



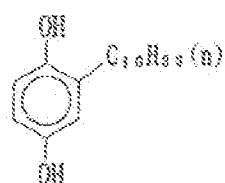
の 2 : 4 : 4 混合物 (重量比)

(Cpd-7) 色像安定剤

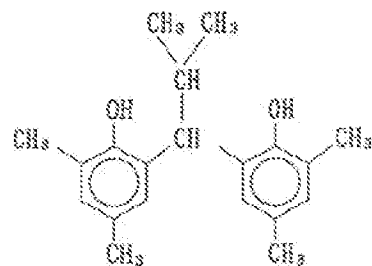


平均分子量 60,000

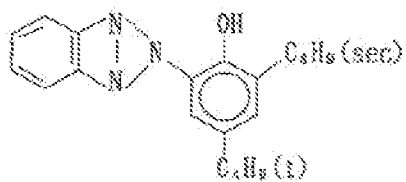
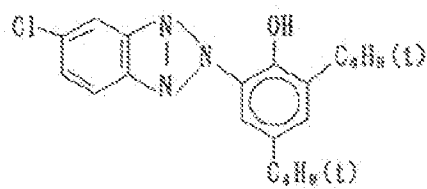
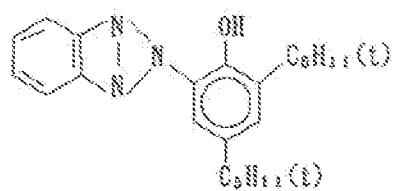
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



(UV-1) 紫外線吸収剤

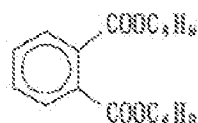


の 4 : 2 : 4 混合物 (重量比)

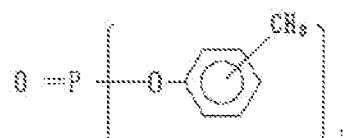
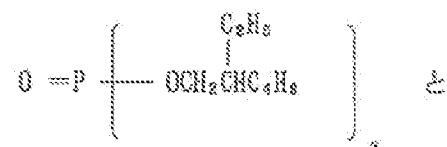
【0140】

【化55】

## (Solv-1) 溶媒

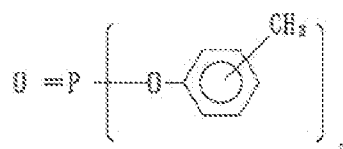


## (Solv-2) 溶媒



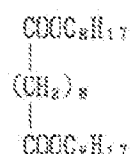
の 2 : 1 混合物 (容量比)

## (Solv-4) 溶媒



【0141】

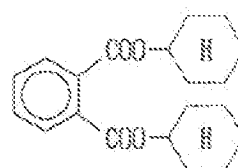
## (Solv-5) 溶媒



30

【化56】

## (Solv-6) 溶媒



【0142】上記の線にして作製した試料に裁断後、像  
機露光を与え、ペーパー処理機を用い、下記の処理工程  
にて漂白定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるま  
で連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その

後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理  
を行った。

【0143】

処理工程	温度	時間	補充液	タンク容量 (リットル)
カラー現像	3.9℃	4.5秒	7.0ml	2.0
漂白定着	3.5℃	3.0秒	6.0ml*	2.0
リンス①	3.5℃	2.0秒	—	1.0
リンス②	3.5℃	2.0秒	—	1.0
リンス③	3.5℃	2.0秒	360ml	1.0
乾燥	8.0℃	6.0秒		

(リンス③→①への3タンク向流方式とした)

\* 感光材料 1m<sup>2</sup>あたりの補充量

40

※上記60mlに加えて、リンス①より感光材料1㎡あたり120mlを流しこんだ

## 【0144】

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
ジエチレントリアミン五酢酸	0.4g	0.4g
N, N, N-トリメチレンホスホン酸	4.0g	4.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	0.4g	0.4g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	6.5g	—
臭化カリウム	0.03g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
蛍光増白剤 (WHITEX 48 住友化学製)	1.0g	3.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
N, N-ビス (スルホエチル) ヒドロキシルアミン	10.0g	13.0g
N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g	11.5g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃)	10.10	11.10

## 【0145】

29

漂白定着液	タンク液	補充液
水	500ml	100ml
定着剤 (表1参照)	0.5モル	1.25モル
一般式Bの化合物	0.05モル	0.125モル
亜硫酸アンモニウム	40g	100g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤 (表1参照)	0.15モル	0.37モル
キレート剤 (漂白剤と同種のもの)	0.02モル	0.04モル
臭化アンモニウム	40g	75g
硝酸 (6.7%)	30g	65g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃) (酢酸、アンモニアにて調整)	5.8	5.6

【0146】リンス液 (タンク液と補充液は同じ)  
イオン交換水 (カルシウム、マグネシウム各々3ppm以下)

【0147】〔脱銀性能の評価〕ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光X線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

【0148】〔漂白かぶりの評価〕ランニング処理終了間際の試料 (像様露光したフィルム) について、富士写真フィルム (株) 製写真濃度計FSD103を用いて、

マゼンタの最小濃度(Dmin)を測定した。

【0149】〔液安定性の評価〕ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈澱なし：○、○～△は実用上許容レベル内である。少量の沈澱：△、多量の沈澱：×

結果を表1に示す。

【0150】

【表1】



表1

No.	漂白剤 (Fe(III)塩)	定着剤	一般式 B	残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	漂白 (min)	漂白定着 液の沈殿	備 考
1	EDTA	ATS	—	8.5	0.15	△	比較例
2	1,3-PDTA	"	—	1.1	0.25	×	"
3	III-5	"	—	1.0	0.14	×	"
4	IV-2	"	—	1.0	0.13	×	"
5	EDTA	A-1	—	8.6	0.16	○~△	"
6	1,3-PDTA	"	—	1.0	0.26	○~△	"
7	III-5	"	—	0.6	0.08	○~△	本発明
8	IV-2	"	—	0.7	0.09	○~△	"
9	EDTA	ATS/A-1	—	1.0	0.14	△	比較例
10	1,3-PDTA	"	—	0.5	0.25	×	"
11	III-5	"	—	0.2	0.08	○~△	本発明
12	IV-2	"	—	0.1	0.09	○~△	"
13	III-5	"	B-1	0.2	0.08	○	"
14	IV-2	"	"	0.1	0.09	○	"
15	EDTA	ATS/A-2	—	1.0	0.15	△	比較例
16	1,3-PDTA	"	—	0.8	0.26	×	"
17	I-2	"	—	0.2	0.09	○~△	本発明
18	II-3	"	—	0.1	0.09	○~△	"
19	I-2	"	B-2	0.2	0.09	○	"
20	II-3	"	"	0.1	0.09	○	"

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

0.45モル、0.05モル添加した。

【0151】表1よりわかるように、本発明に従えば、脱銀性、漂白カブリ、漂白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。特にATSと本発明の一般式Aの化合物を併用すると、脱銀性がさらに改良され、一般式Bの化合物の共存により漂白定着液での沈殿も全くなくなる。

#### 【0152】実施例2

実施例1において、III-5の漂白剤を化合物I-4、I-6、I-7、I-12、I-13、II-2、I-II-1、III-2、III-6、III-7、III-11、III-18、III-19、IV-1、IV-4、IV-5、V-1、V-2のFe(III)塩にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0153】実施例3

第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀

ゼラチン

銀塗布量

0.20

2.20

実施例1において、A-1の定着剤をA-11、A-27、A-36にそれぞれ代えて、実施例1と同様の試験を行った。結果、実施例1と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0154】実施例4

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料である試料101を作成した。

(感光層の組成)塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については $\text{g}/\text{m}^2$ 単位で表した銀の量を、またカプラー、添加剤およびゼラチンについては $\text{g}/\text{m}^2$ 単位で表した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

#### 【0155】

95

96

UV-1	0.11
UV-2	0.20
Cpd-1	$4.0 \times 10^{-2}$
Cpd-2	$1.9 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.30
Solv-2	$1.2 \times 10^{-2}$

## 第2層：中間層

微粒子沃臭化銀 (AgI 1.0モル% 球相当径0.07 $\mu$ m)

銀塗布量 0.15

ゼラチン	1.00
ExC-4	$6.0 \times 10^{-2}$
Cpd-3	$2.0 \times 10^{-2}$

【0156】

## 第3層：第1赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 5.0モル%、表面高AgI型、球相当径0.9 $\mu$ m、球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直径/厚み比7.5)

銀塗布量 0.42

沃臭化銀乳剤 (AgI 4.0モル%、内部高AgI型、球相当径0.4 $\mu$ m、球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)

銀塗布量 0.40

ゼラチン	1.90
ExS-1	$4.5 \times 10^{-4}$ モル
ExS-2	$1.5 \times 10^{-4}$ モル
ExS-3	$4.0 \times 10^{-5}$ モル
ExC-1	0.65
ExC-3	$1.0 \times 10^{-2}$
ExC-4	$2.3 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.32

## 第4層：第2赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 8.5モル%、内部高AgI型、球相当径1.0 $\mu$ m、球相当径の変動係数25%、板状粒子、直径/厚み比3.0)

銀塗布量 0.85

ゼラチン	0.91
ExS-1	$3.0 \times 10^{-4}$ モル
ExS-2	$1.0 \times 10^{-4}$ モル
ExS-3	$3.0 \times 10^{-5}$ モル
ExC-1	0.13
ExC-2	$6.2 \times 10^{-2}$
ExC-4	$4.0 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.10

## 第5層：第3赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 11.3モル%、内部高AgI型、球相当径1.4 $\mu$ m、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比6.0)

銀塗布量 1.50

ゼラチン	1.20
ExS-1	$2.0 \times 10^{-4}$ モル
ExS-2	$6.0 \times 10^{-5}$ モル
ExS-3	$2.0 \times 10^{-5}$ モル
ExC-2	$8.5 \times 10^{-2}$
ExC-5	$7.3 \times 10^{-2}$

97

98

Solvr-1

0.12

Solvr-2

0.12

第6層：中間層

ゼラチン

1.00

Cpd-4

 $8.0 \times 10^{-2}$ 

Solvr-1

 $8.0 \times 10^{-2}$ 

【0157】

第7層：第1緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 5.0モル%、表面高AgI型、球相当径0.9 $\mu$ m、  
球相当径の変動係数21%、平板状粒子、直径/厚み比7.0)

銀塗布量 0.28

沃臭化銀乳剤 (AgI 4.0モル%、内部高AgI型、球相当径0.4 $\mu$ m、  
球相当径の変動係数18%、十四面体粒子)

銀塗布量 0.16

ゼラチン

1.20

ExS-4

 $5.0 \times 10^{-4}$ モル

ExS-5

 $2.0 \times 10^{-4}$ モル

ExS-6

 $1.0 \times 10^{-4}$ モル

ExM-1

0.50

ExM-2

0.10

ExM-5

 $3.5 \times 10^{-2}$ 

Solvr-1

0.20

Solvr-3

 $3.0 \times 10^{-2}$ 

【0158】

第8層：第2緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 8.5モル%、内部高AgI型、球相当径1.0 $\mu$ m、  
球相当径の変動係数25%、板状粒子、直径/厚み比3.0)

銀塗布量 0.57

ゼラチン

0.45

ExS-4

 $3.5 \times 10^{-4}$ モル

ExS-5

 $1.4 \times 10^{-4}$ モル

ExS-6

 $7.0 \times 10^{-5}$ モル

ExM-1

0.12

ExM-2

 $7.1 \times 10^{-3}$ 

ExM-3

 $3.5 \times 10^{-2}$ 

Solvr-1

0.15

Solvr-3

 $1.0 \times 10^{-2}$ 

第9層：中間層

ゼラチン

0.50

Solvr-1

 $2.0 \times 10^{-2}$ 

第10層：第3緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 11.3モル%、内部高AgI型、球相当径1.4 $\mu$ m、  
球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比6.0)

銀塗布量 1.30

ゼラチン

1.20

ExS-4

 $2.0 \times 10^{-4}$ モル

ExS-5

 $8.0 \times 10^{-5}$ モル

ExS-6

 $8.0 \times 10^{-5}$ モル

ExM-4

 $4.5 \times 10^{-2}$ 

ExM-6

 $1.0 \times 10^{-2}$

88

100

ExC-2	$4.5 \times 10^{-2}$
Cpd-5	$1.0 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.25

## 【0159】

第11層：イエローフィルター層

ゼラチン	0.50
Cpd-6	$5.2 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.12

第12層：中間層

ゼラチン	0.45
Cpd-3	0.10

## 【0160】

第13層：第1青感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 2モル%、均一AgI型、球相当径0.55 $\mu$ m、球相当径の変動係数25%、平板状粒子、直径/厚み比7.0)

銀塗布量	0.20
ゼラチン	1.00
ExS-7	$3.0 \times 10^{-4}$ モル
ExY-1	0.60
ExY-2	$2.3 \times 10^{-2}$
Solv-1	0.15

第14層：第2青感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 19.0モル%、内部高AgI型、球相当径1.0 $\mu$ m、球相当径の変動係数16%、八面体粒子)

銀塗布量	0.19
ゼラチン	0.35
ExS-7	$2.0 \times 10^{-4}$ モル
ExY-1	0.22
Solv-1	$7.0 \times 10^{-2}$

## 【0161】

35

第15層：中間層

微粒子沃臭化銀 (AgI 2モル%、均一AgI型、球相当径0.13 $\mu$ m)

銀塗布量	0.20
ゼラチン	0.36

第16層：第3青感乳剤層

沃臭化銀乳剤 (AgI 14.0モル%、内部高AgI型、球相当径1.7 $\mu$ m、球相当径の変動係数28%、板状粒子、直径/厚み比5.0)

銀塗布量	1.55
ゼラチン	1.00
ExS-8	$1.5 \times 10^{-4}$ モル
ExY-1	0.21
Solv-1	$7.0 \times 10^{-2}$

## 【0162】

第17層：第1保護層

ゼラチン	1.80
UV-1	0.13
UV-2	0.21
Solv-1	$1.0 \times 10^{-2}$
Solv-2	$1.0 \times 10^{-2}$

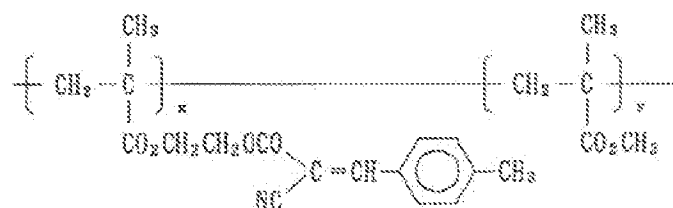
第18層：第2保護層

微粒子塩化銀（球相当径 0.07  $\mu\text{m}$ ）

	銀塩布量	0.36
ゼラチン		0.70
B-1（直径 1.5 $\mu\text{m}$ ）		$2.0 \times 10^{-2}$
B-2（直径 1.5 $\mu\text{m}$ ）		0.15
B-3		$3.0 \times 10^{-2}$
W-1		$2.0 \times 10^{-2}$
H-1		0.35
Cpd-7		1.00

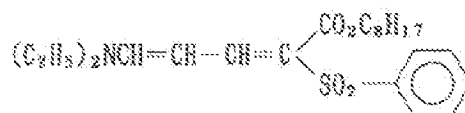
【0163】 こうして作成した試料には、上記の他に、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン（ゼラチンに対して平均200ppm）、*o*-ブチル-*p*-ヒドロキシベンゾエート（同約1,000ppm）、および2-フェノキシエタノール（同約10,000ppm）が添加された。さらにB-4、B-5、W-2、W-3、F-1、F-2、F-3、F-4、F-5、F-6、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13および鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。以下に上記で使用した化合物について列記する。

【0164】  
【化57】

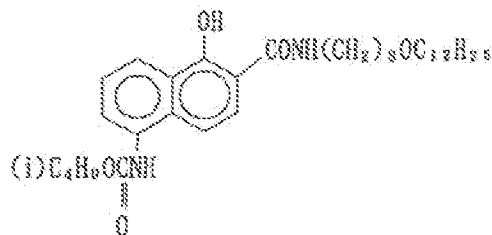


$x : y = 7 / 3$ （重量比）

UV-2



Exc-1



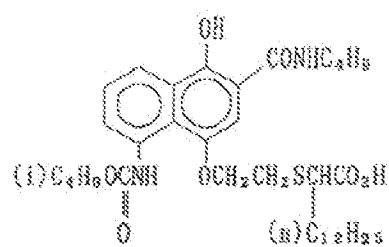
【0165】

【化58】

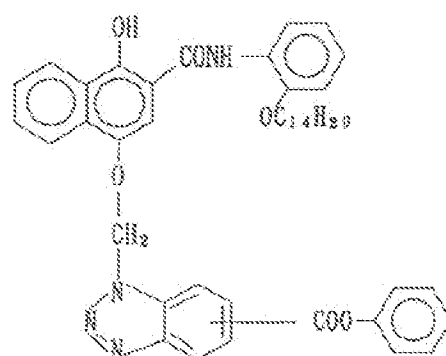
103

104

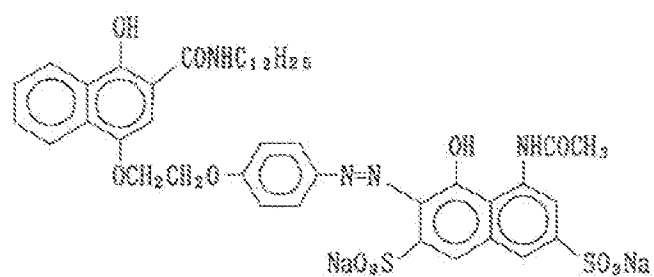
E x C - 2



E x C - 3



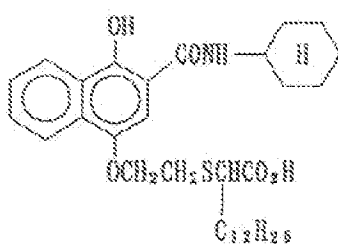
E x C - 4



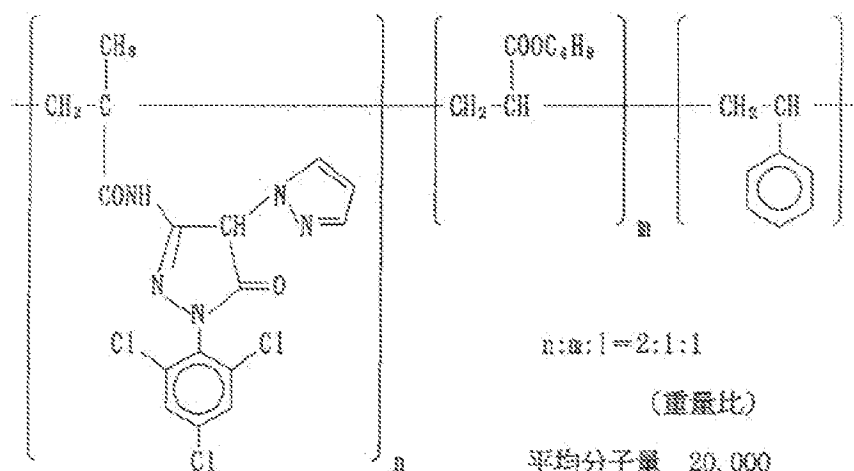
【0166】

【化59】

Ex C-5



Ex M-1

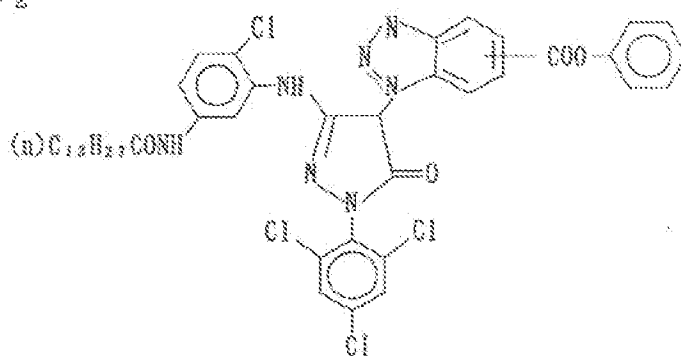


【0167】

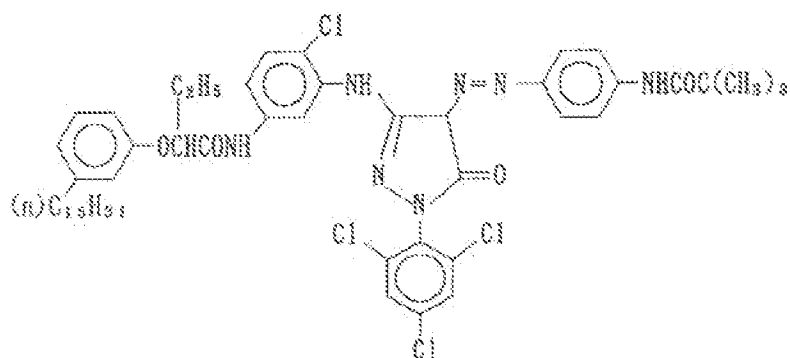
30 【化60】

106

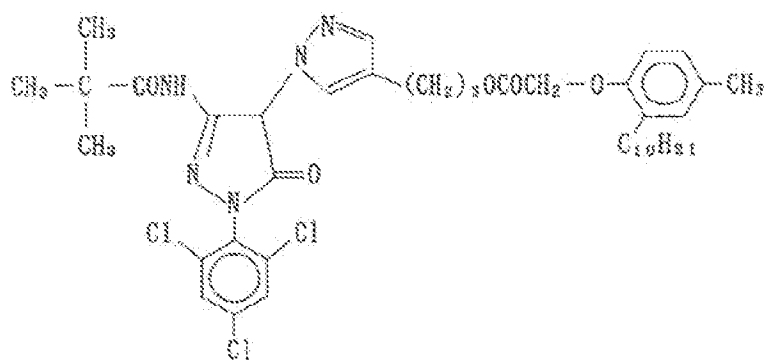
E X N - 03



B-24-2



22-1



10188

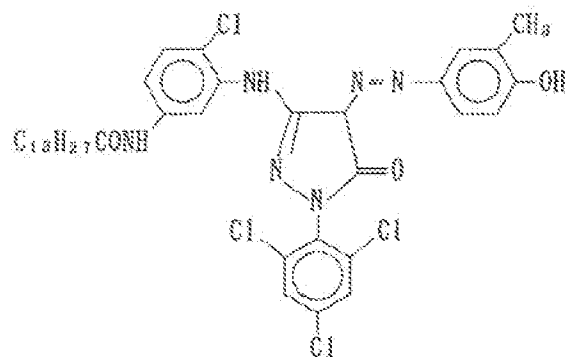
FILE 11



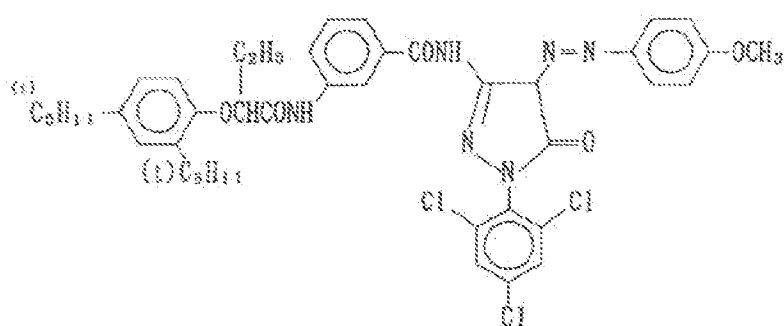
100

110

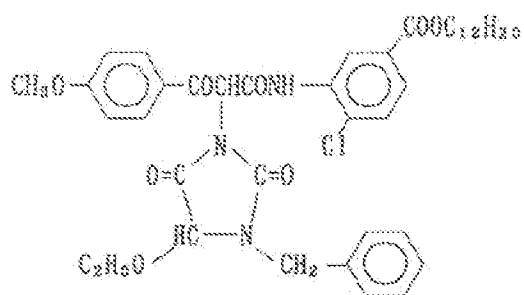
ExM-5



ExM-6



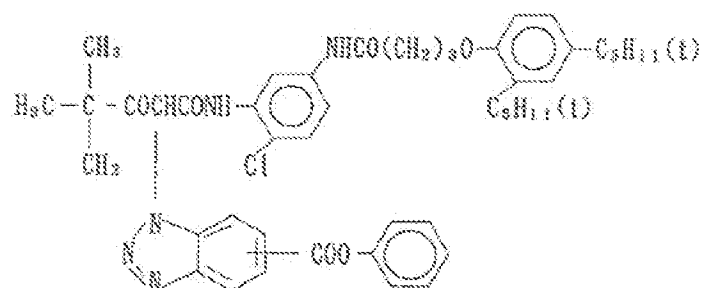
ExY-1



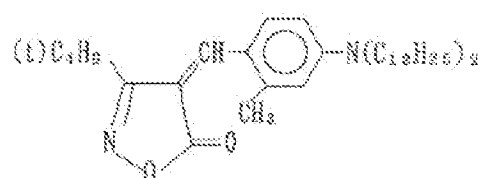
【0169】

【化62】

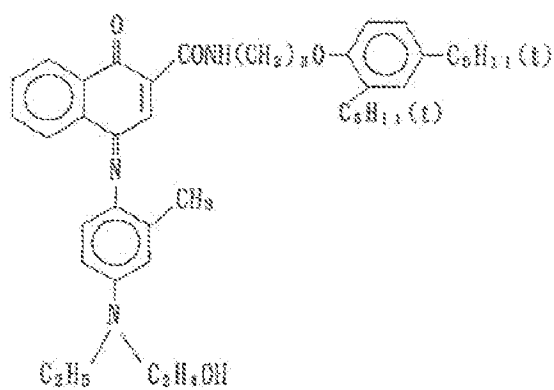
Ex Y-2



Cpd-1



Cpd-2



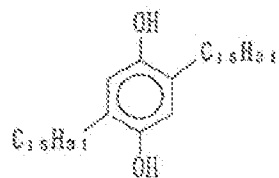
【0170】

【化63】

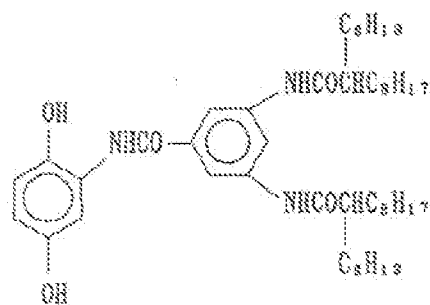
113

114

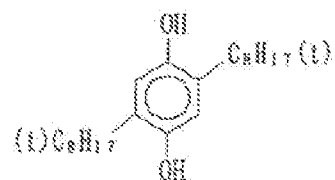
Cpd-3



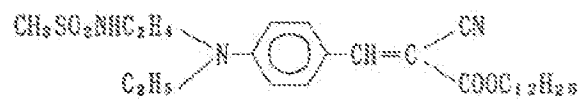
Cpd-4



Cpd-5



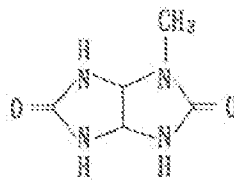
Cpd-6



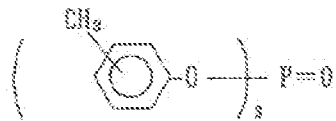
【0171】

【化64】

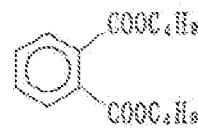
Cpd-7



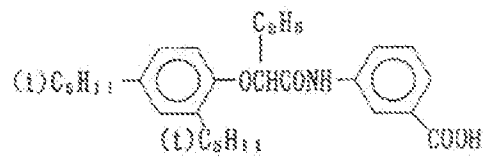
Solv-1



Solv-2



Solv-3



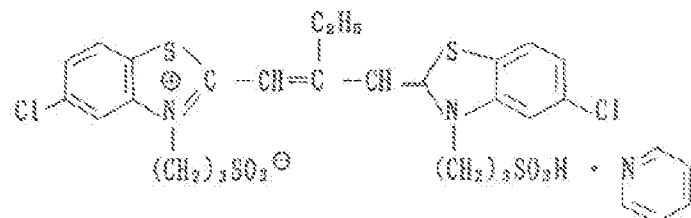
【0172】

30 【化65】

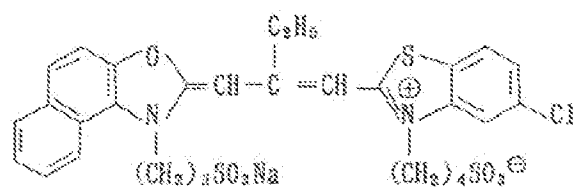
117

118

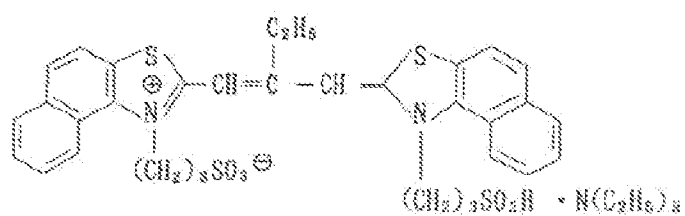
Ex S-1



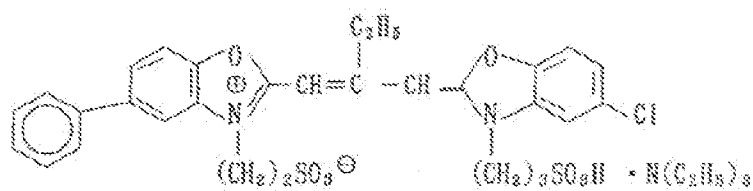
Ex S-2



Ex S-3



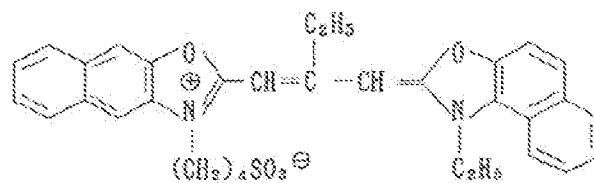
Ex S-4



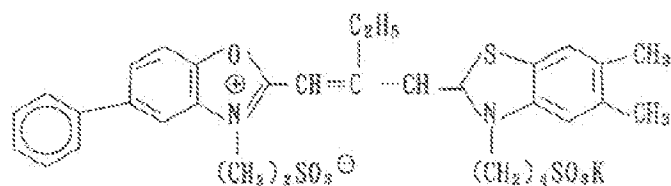
【0173】

【化66】

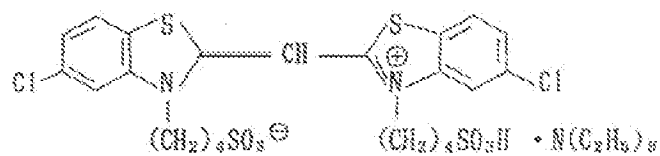
Ex S-5



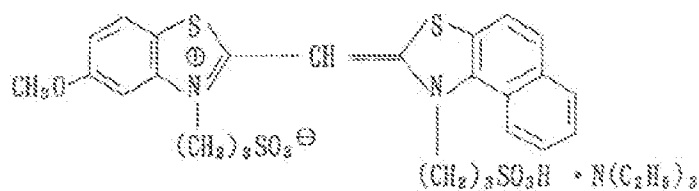
Ex S-6



Ex S-7



Ex S-8

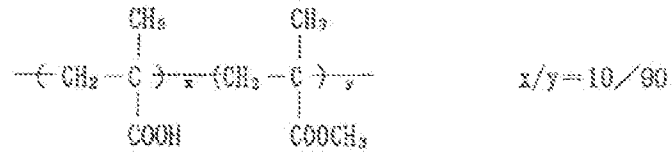


【0174】

【化67】

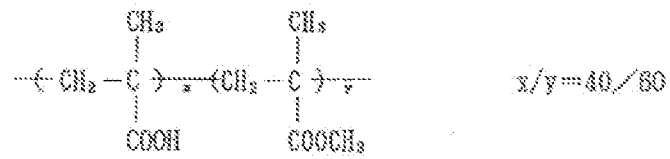
121

B-1

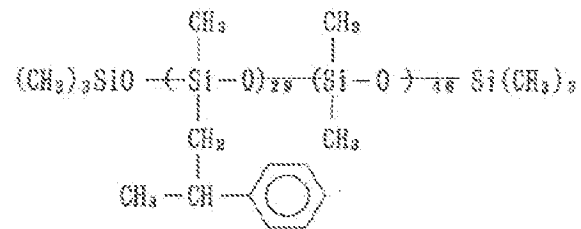


122

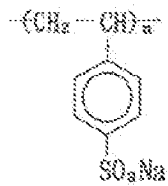
B-2



B-3



B-4




【0175】

【化68】

124

$$\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}})_x\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\underset{\text{OH}}{\text{CH}})_y\text{---} \quad x/y=70/30$$
$$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$$

$\text{CH}_3$  —  —  $\text{SO}_3^-$

$$\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n \text{SO}_3\text{Na}$$

$n = 2 \sim 4$

Chemical structure of a naphthalene derivative. The structure consists of two fused benzene rings. Two phenyl groups, labeled  $C_6H_5(n)$ , are attached to the 1 and 8 positions of the naphthalene system. A dashed line connects the left ring to the label  $NaD_2S$ .

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CONH}-\text{CH}_3 \\ & & | \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{SO}_2 & -\text{CH}_2 & -\text{CONH}-\text{CH}_2 \end{array}$$
CN1C=NC(S1)SCNaC(=O)c1ccc(cc1)-c2cc3ccccc3cc2SS=C1C=CC(=C1)C2=CC=CC=C2S(=O)(=O)NO=C1C=CC(=O)N1Cc1ccc2c(c1)c3cc[nH]3c2



125

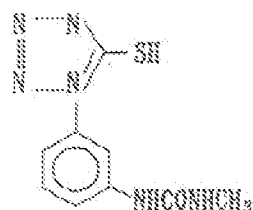
126

【0177】

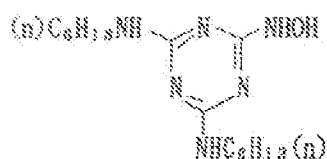
F-6



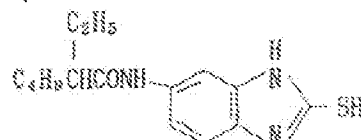
F-8



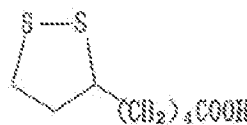
F-10



F-7 【化70】



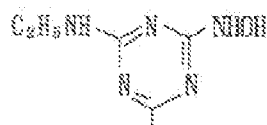
F-9



【0178】

【化71】

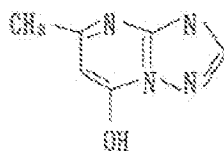
F-11



【0179】上記の様に作製した試料に絞断後、像梯露光を与え、ネガ撮自現機を用い、下記の処理工程にて漂白定着液の補充量が、タンク容量の二倍になるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

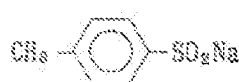
30 【0180】

F-12



40

F-13



処理工程	温度	時間	補充量	タンク容量 (リットル)
発色現像	38.0 °C	3分05秒	600 ml	17
漂白定着①	38.0 °C	50秒	—	5
漂白定着②	38.0 °C	50秒	400 ml	5
水洗	38.0 °C	30秒	900 ml	3

安定①	38.0℃	2.0秒	—	3
安定②	38.0℃	2.0秒	560 ml	3
乾燥	80℃	6.0秒		

\*感光材料1㎡当たりの補充量

漂白定着液、安定液は①から④への向流方式である。また、現像液の漂白定着工程への持ち込み量、漂白定着液②の水洗工程への持ち込み量は感光材料1㎡当たりそれぞれ6.5ml、5.0mlであった。また、クロスオーバーの

時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。以下に処理液の組成を示す。

#### 【0181】

発色現像液	スタート液	補充液
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0g	2.0g
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	3.3g	3.3g
亜硫酸ナトリウム	3.9g	5.1g
炭酸カリウム	37.5g	39.0g
臭化カリウム	1.4g	0.4g
ヨウ化カリウム	1.3mg	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g	3.3g
2-メチル-4-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ アニリン硫酸塩	4.5g	6.0g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃)	10.05	10.05

#### 【0182】

漂白定着液	スタート液	補充液
定着剤 (表2参照)	1.3モル	1.9モル
一般式Bの化合物	0.1モル	0.25モル
亜硫酸アンモニウム	40g	100g
(定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用)		
漂白剤 (表2参照)	0.15モル	0.23モル
キレート剤 (漂白剤と同種のもの)	0.05モル	0.08モル
臭化アンモニウム	80g	120g
酢酸	40g	60g
水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25℃) (酢酸、アンモニアにて調整)	5.8	5.6

#### 【0183】水洗水

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ローマアンドハース社製アンバーライトIRA-120B) とOH型強塩基型アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIRA-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及び

マグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム2.0mg/リットルと硫酸ナトリウム15.0mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5〜7.5の範囲にあった。

#### 【0184】

安定液	スタート液/補充液共通
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.1g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 10)	0.2g
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05g
ホルマリン	0.02モル
水を加えて	1 リットル
pH [アンモニア水、酢酸で調整]	7.2

【0185】〔耐銀性能の評価〕ランニング処理後処理した白色露光フィルムについて、蛍光X線分析装置を用いて残存銀量の測定を行った。

【0186】〔漂白かぶりの評価〕ランニング処理終了間際の試料 (像露光したフィルム) について、富士写

真フィルム (株) 製写真濃度計FSD103を用いて、マゼンタの最小濃度(D<sub>min</sub>)を測定した。

【0187】〔液安定性の評価〕ランニング処理後の漂白定着液について、沈澱の有無を目視で調べた。評価は次のような判断基準で決めた。

沈澱なし：○、○～△：実用上許容レベル内、少量の沈澱：△、多量の沈澱：×  
結果を表2に示す。

【0188】

【表2】

表2

No.	漂白剤 (Fe(III)塩)	定着剤	一般式 B	残存銀量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	処理 (min)	漂白定着 液の沈澱	備 考
1	EDTA	ATS	—	100.0	0.30	△	比較例
2	1,3-PDTA	"	—	15.0	0.35	×	"
3	III-6	"	—	14.2	0.27	×	"
4	IV-4	"	—	14.3	0.29	×	"
5	EDTA	A-1	—	75.0	0.28	○～△	"
6	1,3-PDTA	"	—	10.5	0.44	○～△	"
7	III-6	"	—	1.9	0.20	○～△	本発明
8	IV-4	"	—	1.6	0.23	○～△	"
9	HMTA	ATS/A-1	—	94.0	0.33	△	比較例
10	1,3-PDTA	"	—	14.6	0.40	×	"
11	III-6	"	—	0.6	0.20	○～△	本発明
12	IV-4	"	—	0.5	0.21	○～△	"
13	III-6	"	B-1	0.6	0.20	○	"
14	IV-4	"	"	0.5	0.21	○	"
15	EDTA	ATS/A-27	—	82.0	0.31	△	比較例
16	1,3-PDTA	"	—	15.3	0.41	×	"
17	V-1	"	—	0.8	0.22	○～△	本発明
18	III-7	"	—	0.8	0.21	○～△	"
19	V-1	"	B-36	0.8	0.22	○	"
20	III-7	"	"	0.8	0.21	○	"

ATS:チオ硫酸アンモニウム, ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.9モル添加した。

【0189】表2よりわかるように、実施例1と同様本発明に従えば、脱銀性、漂白カブリ、漂白定着液の安定性のいづれにも良好な結果が得られることがわかる。

#### 【0190】実施例5

実施例4において、III-6の漂白剤を化合物I-2、I-6、I-12、II-2、III-5、III-18、III-19、IV-2、IV-5、V-2のFe(III)塩にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0191】実施例6

実施例4において、A-1の定着剤をA-2、A-4、

A-7、A-9、A-11、A-13、A-16、A-19、A-24、A-26、A-33、A-36にそれぞれ代えて、実施例4と同様の試験を行った。結果、実施例4と同様、良好な結果が得られた。

#### 【0192】実施例7

実施例4の試料を用いて、下記の処理工程にて漂白液の補充量が、タンク容量の二倍になるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。また、その後、白色露光を与えた試料を作製し、同処理工程の処理を行った。

#### 【0193】

処理工程	温 度	時 間	補充量*	タンク容量 (リットル)
発色現象	38.0℃	3分05秒	600 ml	17
漂 白	38.0℃	1分	200 ml	5
定 着	38.0℃	1分10秒	400 ml	5

131

水 洗	38.0℃	30秒	900 ml	3
安 定①	38.0℃	20秒	—	3
安 定②	38.0℃	20秒	560 ml	3
乾 燥	80℃	60秒		

\*感光材料1㎡当たりの補充量

安定液は②から①への向流方式である。また、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料1㎡当たりそれぞれ65ml、50ml、50mlであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この

132

時間は前工程の処理時間に包含される。以下に漂白液、定着液の組成を示す。他の液組成は、実施例4と同じである。

【0194】

漂白液	スタート液	補充液
漂白剤（表3参照）	0.33モル	0.5 モル
臭化アンモニウム	80 g	120 g
硝酸アンモニウム	15 g	25 g
ヒドロキシ酢酸	50 g	75 g
酢酸	40 g	60 g
水を加えて	1リットル	1リットル
pH（アンモニア水で調整）	4.3	4.0

【0195】

定着液	スタート液	補充液
定着剤（表3参照）	1.3 モル	1.9 モル
一般式Bの化合物	0.1 モル	0.25 モル
亜硫酸アンモニウム	40 g	100 g
（定着剤がチオ硫酸アンモニウムの場合のみ使用）		
イミダゾール	17 g	26 g
エチレンジアミン四酢酸	13 g	20 g
水を加えて		
pH（アンモニア水、酢酸で調整）	7.0	7.4

【0196】脱銀性能、漂白カブリ、定着液の安定性について、実施例4と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

【0197】

【表3】

表 3

No.	漂白剤 (Fe(III)塩)	定着剤	一般式 B	残存銅量 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	溶出 (Dmin)	定着液内 沈 澱	備 考
1	EDTA	ATS	—	120.0	0.31	△	比較例
2	1,3-PDTA	"	—	20.0	0.36	×	"
3	III-5	"	—	16.0	0.28	×	"
4	IV-2	"	—	15.3	0.27	×	"
5	EDTA	A-1	—	97.0	0.29	○~△	"
6	1,3-PDTA	"	—	14.3	0.35	○~△	"
7	III-5	"	—	1.3	0.22	○~△	本発明
8	IV-2	"	—	1.5	0.23	○~△	"
9	EDTA	ATS/A-1	—	93.0	0.26	△	比較例
10	1,3-PDTA	"	—	12.8	0.34	×	"
11	III-5	"	—	1.0	0.20	○~△	本発明
12	IV-2	"	—	1.1	0.20	○~△	"
13	III-5	"	B-1	1.0	0.20	○	"
14	IV-2	"	"	1.1	0.20	○	"
15	EDTA	ATS/A-2	—	95.0	0.27	△	比較例
16	1,3-PDTA	"	—	13.7	0.33	×	"
17	I-2	"	—	1.1	0.21	○~△	本発明
18	II-3	"	—	1.1	0.22	○~△	"
19	I-2	"	B-2	1.1	0.21	○	"
20	II-3	"	"	1.1	0.21	○	"

ATS:チオ硫酸アンモニウム,ATSと一般式Aを併用した場合はそれぞれ

1.0モル、0.3 モル添加した。

【0198】表3よりわかるように、本発明に従えば、  
脱銅性、漂白カブリ、定着液の安定性のいずれにも良好  
な結果が得られることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 佳弘

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内